



**Universidade de Aveiro** Departamento de Geociências  
2013

**WILLY FERREIRA  
ALVES**

**Caracterização da paligorsquite de Figueiró do  
Campo**



**WILLY FERREIRA  
ALVES**

**Caracterização da paligorsquite de Figueiró do  
Campo**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Geomateriais e Recursos Geológicos, realizada sob a orientação científica do Prof. Doutor José António Ganilho Lopes Velho, Professor Associado do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e do Prof. Doutor António José Nogueira Gomes de Moura, Professor Auxiliar do Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

Dedico este trabalho:

- Especialmente aos meus pais, as minhas irmãs e a Nini por todo o apoio, esforço e preocupação;
- A toda a minha família, em particular aos meus avós;
- Aos meus amigos, que estiveram e incentivaram sempre o meu trabalho.

A todos vocês o meu sincero obrigado.

## **o júri**

presidente

**Prof. Doutor Fernando Ernesto Rocha de Almeida**  
professor associado do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro

**Doutor Álvaro Filipe Monteiro Oliveira**  
geólogo colaborador no Laboratório Nacional de Energia e Geologia

**Prof. Doutor António José Nogueira Gomes de Moura**  
professor auxiliar do Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

## **Agradecimentos**

Este percurso não seria possível sem a ajuda e o apoio de muitas pessoas que me rodeiam. Portanto, todos estes merecem o meu reconhecimento e gratidão.

Aos Professores Lopes Velho e António Moura, pela orientação, disponibilidade e incentivo ao longo do trabalho.

Ao corpo docente e técnicos do Departamento de Geociências, em particular à Mestre Denise e à Mestre Cristiana, que foram incansáveis e prestaram uma ajuda imediata e preciosa.

Aos meus companheiros de mestrado, em especial ao Fábio, João, Joni, Luís e à Carla, pelos momentos de estudo e lazer (copas) partilhados e por todo o apoio.

Aos meus amigos, a quem eu devo um belíssimo jantar, Li, Fabitos, Pedro, Ana e o inigualável Zé Manel.

Aos meus pais, o meu muito obrigado por todo o apoio, paciência e esforço sem os quais isto não seria possível e às minhas irmãs, Regina e especial a Elsa o meu agradecimento por todo o apoio e preocupação.

À minha família, em especial os meus avós.

À família da minha namorada, em especial os pais e o irmão.

À minha namorada Isabel Araújo (Nini), por ter estado sempre do meu lado ao longo destes anos, por toda a compreensão, ajuda, apoio e segurança.

**Palavras-chave**

Paligorsquite, ambientes e modelos genéticos, activação ácida.

**Resumo**

O presente trabalho teve como objectivos o estudo e a caracterização mineralógica e tecnológica de um depósito de argila do tipo paligorsquite (também, habitualmente designada de atapulgite) em Figueiró do Campo, concelho de Soure. A paligorsquite possui características singulares, em termos genéticos e de propriedades físico-químicas, nomeadamente o seu hábito fibroso, que se traduz em diversas aplicações.

Foram realizadas várias análises físicas, químicas e tecnológicas de modo a caracterizar amostras do nível basal, intermédio e superior do depósito, assim como, avaliar o seu potencial industrial. Tendo em vista o aumento do potencial industrial desta argila foi feita uma activação mediante tratamento ácido com o objectivo de melhorar algumas das suas principais propriedades, principalmente, de absorção.

Tendo em conta os resultados obtidos e estudos precursores foram feitas algumas considerações de carácter genético para o depósito de paligorsquite.

**keywords**

Palygorskite, environments and genetic models, acid activation.

**abstract**

The present work aims to study a mineralogical and technological characterization of a palygorskite deposit (that clay is also commonly referred as attapulgite) in Figueiró do Campo, county of Soure. The palygorskite has unique characteristics in terms of genetic and physical-chemical properties, in particular its fibrous habit, which translates to many applications. There were performed several physical, chemical and technological analyses in order to characterize samples of the basal, intermediate and top level of the deposit, as well as assess their industrial potential. In view of the increasing industrial potential of this clay was made an activation by acid treatment in order to improve some of their main properties, principally absorption. Taking into account the results obtained and precursor studies of genetic character some considerations for the deposit of palygorskite were made.





# Índice

Lista de Figuras .....	iii
Índice de tabelas .....	v
Abreviaturas .....	vi
Introdução .....	1
1. Argilas.....	3
2. Paligorsquite .....	7
2.1 Dados históricos .....	7
2.2 Estrutura .....	7
2.3 Composição Química .....	9
2.4 Propriedades e aplicações.....	11
2.5 Principais países produtores .....	16
3. Modelos e Ambientes Genéticos.....	19
3.1 Modelos genéticos.....	19
3.1.1 Condições genéticas .....	19
3.2 Ambientes Genéticos.....	21
3.2.1 Tipos de ambientes e modelos genéticos da paligorsquite .....	24
3.3 Depósitos de paligorsquite no mundo .....	27
4. Localização Geográfica e Enquadramento Geológico / Regional .....	29
4.1 Localização geográfica.....	29
4.2 Enquadramento geológico/regional e litoestratigráfico.....	29
Formação Argilo-gresosa e Conglomerática da Senhora do Bom-Sucesso (ØM - Paleogénico e Miocénico indiferenciados). .....	31
Areias, grés e argilas (P - Pliocénico) .....	35
5. Materiais e Métodos.....	37
5.1 Amostragem .....	37
5.2 Trabalho laboratorial .....	40
5.2.1 Separação granulométrica por peneiramento e sedimentação.....	40
5.2.2 Análise de distribuição dimensional das partículas.....	41
5.2.3 Análise mineralógica por difração de raio-X .....	41
5.2.4 Análises químicas por espectrometria de fluorescência de raios X .....	42
5.2.5 Medição do pH.....	42
5.2.6 Capacidade de troca catiónica e iões de troca .....	42
5.2.7 Humidade relativa .....	43
5.2.8 Absorção de água e de óleo.....	43
5.2.9 Abrasividade Einlehner .....	44

5.2.10	Microscopia eletrónica de varrimento .....	44
5.2.11	Activação mediante tratamento ácido .....	45
6.	Resultados .....	47
6.1	Rendimento das fracções granulométricas .....	47
6.2	Análise da distribuição dimensional das partículas .....	47
6.3	Análise mineralógica por difração de raio-X .....	48
6.3.1	Análise de Agregados Não Orientados (ANO): .....	49
6.3.2	Análise de Agregados Orientados (AO): .....	50
6.4	Análises químicas por espectrometria de fluorescência de raios X .....	52
6.5	pH .....	53
6.6	Capacidade de troca catiónica e iões de troca .....	53
6.7	Humidade relativa .....	55
6.8	Absorção de água e de óleo .....	55
6.9	Abrasividade Einlehner .....	56
6.10	Microscopia eletrónica de varrimento .....	57
6.11	Activação mediante tratamento ácido .....	59
6.11.1	Avaliação do peso .....	59
6.11.2	Análise mineralógica por difracção de raio X .....	61
6.11.3	Absorção de água e óleo .....	62
6.11.4	Microscopia eletrónica de varrimento .....	64
7.	Discussão de Resultados .....	67
7.1	Interpretação de dados .....	67
7.2	Potencial industrial .....	68
8.	Considerações Genéticas .....	73
9.	Conclusão .....	75
10.	Bibliografia .....	77

## Lista de Figuras

Figura 1 - Projecção da estrutura 2:1 das camadas tetraédricas e octaédricas ao longo dos planos (a-b; [001]) e (a-b-c), adaptado de [16].	8
Figura 2 – Projecção da estrutura da paligorskite ao longo do plano [001], adaptado de [16, 17].	8
Figura 3 – Proporções dos principais óxidos presentes em paligorskites, adaptado de [20].	10
Figura 4 – Evolução dos usos dos <i>Fuller's Earth</i> entre 1975 e 2003, adaptado de [26].	16
Figura 5 – Mapa-mundo com as localizações dos principais depósitos de paligorskite-sepiolite, adaptado de [27].	16
Figura 6 – Produção em toneladas de paligorskite e sepiolite em 2011, dados obtidos em [28].	17
Figura 7 – Modelo de formação da paligorskite, em ambiente continental (adaptado de [31]).	22
Figura 8 – Ambientes de formação de argilas de neoformação e transformação, adaptado de [35].	23
Figura 9 – Em A, mapa de Portugal com localização do concelho de Soure. Em B, excerto da folha 240 (Montemor-o-Velho) da carta militar à escala 1:25000 dos Serviços Cartográficos do Exército.	29
Figura 10 – Principais unidades morfoestruturais da Península Ibérica. Destaque para a Bacia Lusitaniana a Oeste de Portugal [50].	30
Figura 11 – Enquadramento geológico, adaptação da Carta Geológica à escala de 1:50 000 da folha 19-C. Sendo que C <sup>5</sup> corresponde Areias e Argilas de Taveiro, ØM à Formação Argilo-gresosa e Conglomerática da Senhora do Bom-Sucesso e P ao Plistocénico. Nota: a litologia sobrejacente à cor azul (Depósito) corresponde Plistocénico.	32
Figura 12 - Perfil de Figueiró do Campo segundo [54]. Neste perfil estão expostos os Membros II e III.	33
Figura 13 – Geologia da região envolvente do depósito de paligorskite, com a localização das amostras. Adaptação da Carta geológica 1:50 000 da folha 19-C. Sendo que C <sup>5</sup> corresponde Areias e Argilas de Taveiro, ØM à Formação Argilo-gresosa e Conglomerática da Senhora do Bom-Sucesso e P ao Plistocénico. Nota: a litologia sobrejacente à cor azul (Depósito) corresponde ao Plistocénico.	37
Figura 14 - Rendimento das amostras Pi, Pb e Pt.	47
Figura 15 – Curvas de distribuição dimensional das partículas <63µm.	48
Figura 16 – Difractogramas de ANO das amostras nas fracções <63 µm e <2 µm, em que P representa a paligorskite, Q o quartzo, C a caulinite e O os óxidos de ferro (hematite e goethite).	49

Figura 17 - Difractogramas de AO no seu estado natural, em que P representa a paligorsquite e C a caulinite.....	51
Figura 18 - Difractogramas de AO submetida a etileno glicol, em que P representa a paligorsquite e C a caulinite. ....	51
Figura 19 - Difractogramas de AO submetida a aquecimento a 500 °C, em que P representa a paligorsquite.....	51
Figura 20 - Fotografias retiradas em MEV, onde se torna evidente o hábito fibroso das partículas. A imagem A e a A1 correspondem as amostras Pt<63 µm e Pt<2 µm, a B e a B1 correspondem as amostras Pi <63 µm e Pi <2 µm, e a C e a C1 correspondem as amostras Pb <63 µm e Pb <2 µm, respectivamente.....	58
Figura 21 - Perdas de peso (%) das fracções inferiores a 63 µm. ....	59
Figura 22 - Perdas de peso (%) das fracções inferiores a 2 µm. ....	59
Figura 23 – Resultado da mudança de cor após o ataque ácido. ....	60
Figura 24 - Correlação entre o teor em Fe total (%) e as perdas de peso (g). ....	60
Figura 25 - Difractogramas de ANO das amostras na fracção <63 µm, submetidas a tratamento ácido a 1N e 5N. Onde, P representa a paligorsquite, Q o quartzo e O os óxidos de ferro (hematite e goethite).....	61
Figura 26 - Difractogramas de ANO das amostras na fracção <2 µm, submetidas a tratamento ácido a 1N e 5N. Onde, P representa a paligorsquite, C a caulinite, Q o quartzo e O os óxidos de ferro (hematite e goethite). ....	62
Figura 27 – Resultado de absorção de água da fracção inferior a 2µm com as percentagens de aumento em relação à amostra não activada (Nat).....	63
Figura 28 – Resultado de absorção de água da fracção inferior a 63µm com as percentagens de aumento em relação à amostra não activada (Nat).....	63
Figura 29 – Resultado de absorção de óleo da fracção <2 µm com as percentagens de aumento em relação à amostra não activada (Nat).....	64
Figura 30 – Resultado de absorção de água da fracção <63 µm com as percentagens de aumento em relação à amostra não activada (Nat).....	64
Figura 31 - Fotografias retiradas em MEV, onde se torna evidente o desgaste superficial provocado pelo ácido. As correspondências das imagens são idênticas às encontradas na figura 20.....	65

## Índice de tabelas

Tabela 1 - Sistemática da classificação dos minerais argilosos, adaptado de [2, 5, 6].....	4
Tabela 2 - Propriedades físicas e descrição sumária, adaptado de [2]. .....	5
Tabela 3 - Diferenças entre argilas comuns e argilas especiais, adaptado de [2].....	5
Tabela 4 – Variação de composições encontradas para a paligorsquite segundo diferentes autores, adaptado de [20]. .....	10
Tabela 5 – Propriedades típicas da paligorsquite, adaptado de [6, 24]. .....	11
Tabela 6 – Aplicações da paligorsquite, adaptado de [6, 24, 25].....	13
Tabela 7 – Principais critérios de distinção entre Neoformação e Transformação, adaptado de [31]. .....	20
Tabela 8 – Principais fontes de sílica e magnésio, adaptado de [31]. .....	21
Tabela 9 – Condições ambientais de formação de argilas ricas em Mg (adaptado de [31]). .....	24
Tabela 10 - Depósitos de paligorsquite no Mundo. Ambientes de deposição marinho. ....	27
Tabela 11 - Depósitos de paligorsquite no Mundo. Ambientes de deposição continental. ....	28
Tabela 12 – Síntese dos métodos utilizados e objectivos.....	46
Tabela 13 - Dimensão média e a moda das partículas. ....	48
Tabela 14 – Semi quantificação dos minerais existentes nas amostras, em percentagem.....	50
Tabela 15 – Resultados das análises químicas dos elementos maiores em percentagem de óxidos (dados em %). .....	52
Tabela 16 – Razões Si/Al, Al/Mg e Si/Mg.....	52
Tabela 17 - Valores de pH.....	53
Tabela 18 – Resultados da capacidade de troca catiónica. ....	54
Tabela 19 – Resultados de iões de troca. ....	55
Tabela 20 – Dados da humidade relativa. ....	55
Tabela 21 – Resultados de ensaios de absorção de óleo de linhaça e água. ....	56
Tabela 22 - Resultados do ensaio de abrasividade. ....	56
Tabela 23 – Percentagem das diferentes granulometrias para a amostra total. ....	67
Tabela 24 – Síntese da tendência dos resultados obtidos. ....	68
Tabela 25 - Especificações requeridas para a sepiolite e a paligorsquite, para alimentação animal, adaptado de [25, 34]. .....	69
Tabela 26 – Especificações da paligorsquite comercial, adaptado de [25, 34]. ....	70
Tabela 27 – Síntese resumo das principais propriedades das amostras, considerando o seu potencial industrial. ....	71

## Abreviaturas

ANO	Análise de Agregados Não Orientados
AO	Análise de Agregados Orientados
ASTM	<i>“American Standards for Testing Materials”</i>
ATD	Análise Térmica Diferencial
BET	Teoria de Adsorção Multimolecular (Brunauer, Emmett, Teller)
CEMUP	Centro de Materiais da Universidade do Porto
CTC	Capacidade de troca iónica
Dee	Diâmetro esférico equivalente
DRX	Difracção de Raios X
EDS	Difracção de Electrões Retrodondidos
EUA	Estados Unidos da América
FRX	Espectrometria de Fluorescência de Raios X
Gly	Etileno glicol
IA	Índice de abrasividade
ISO	<i>“Internationa Organization for Standardization”</i>
MEV	Microscopia Electrónica de Varrimento
Nat	Amostra Normal
Pb	Amostra da base do nível estratigráfico
Pi	Amostra do nível estratigráfico intermédio
Pt	Amostra do topo do nível estratigráfico
SE	Superfície Específica
SLD	Sequências limitadas por descontinuidades
U.S.G.S.	<i>“United States Geological Survey”</i>
VWB	Índice da Perda de Peso por Unidade de Superfície em g/m <sup>2</sup>

## **Introdução**

O presente trabalho consistiu na realização da dissertação no âmbito do Mestrado de Geomateriais e Recursos Geológicos, uma parceria entre o Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e o Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento de Território, da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

Os principais objectivos são o estudo e a caracterização mineralógica e tecnológica de um mineral de argila especial reconhecido num depósito em Figueiró do Campo, no Concelho de Soure. O mineral em causa é a paligorsquite (também, habitualmente designada de atapulgite) que possui características particulares, em termos genéticos, propriedades físico-químicas e aplicações. Em termos nacionais, e mesmo internacionais, a paligorsquite tem pouca divulgação. Em Portugal poucos autores a estudaram em pormenor, sendo uma excepção Maria Isabel Dias [1], na sua tese de doutoramento apresentada na Universidade de Lisboa, onde abordou, em detalhe, este tipo de argila proveniente de diversos depósitos da Bacia do Tejo.

Para o presente estudo foi feita uma amostragem, na qual se colheram três amostras representativas das porções inferior, média e superior do nível estratigráfico portador da argila. Posteriormente foram realizados ensaios no Laboratório de Geomateriais do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP), com vista à avaliação das características físicas, químicas, mineralógicas e tecnológicas.

O trabalho realizado tem como objectivo uma primeira avaliação do potencial industrial da paligorsquite, assim bem como fazer algumas considerações genéticas.





# 1. Argilas

Desde a pré-História que o Homem tem aproveitando os recursos que a Natureza coloca à sua disposição e as argilas não são uma exceção.

A facilidade de manuseamento e as propriedades únicas das argilas fizeram com que o Homem as utilizasse como um recurso mineral em diversas aplicações. Existem vários registos históricos do uso das argilas. Um bom exemplo é o exército de terra cota descoberto em 1974 próximo de Xian, na China, constituído por mais de 8 mil figuras que incluem homens e cavalos em tamanho real que datam de 259-210 a.C. Outros exemplos incluem habitações e monumentos da Mesopotâmia com mais de 10 000 anos, construídos em argila que funcionava como uma espécie de cimento (denominado de adobe [2]). Também é de registar os usos com fins terapêuticos sendo a geofagia<sup>1</sup> o melhor exemplo disso.

Atualmente as argilas têm uma gama de usos muito alargada e diversa e desempenham no sector dos minerais e rochas industriais um papel importante.

Argila é uma rocha sedimentar de granularidade fina composta por matéria orgânica e minerais de argila, que resultam da alteração física e química de rochas pré-existentes [2]. Argila pode também se definir como sendo um material natural composto maioritariamente por minerais de granularidade fina, que apresenta plasticidade em teores de água apropriados [3]. Em termos de granularidade das partículas não existe um limite específico, existindo quem defina um limite máximo de 4 µm [4], limite este utilizado por engenheiros geotécnicos. No entanto o limite máximo mais reconhecido pela comunidade científica é de 2 µm, sendo o limite máximo, para as partículas coloidais, de 1 µm [5].

Os minerais de argila são aluminossilicatos hidratados pertencentes ao grupo dos filossilicatos onde as estruturas cristalinas se apresentam dispostas em camadas contínuas de tetraedros de  $\text{SiO}_4^{4-}$ , com uma disposição hexagonal, entre camadas octaédricas de hidróxidos, tanto de Al como de Mg (como catiões centrais). Os minerais de argila estão compreendidos em vários grupos (tabela 1 [2, 5, 6]). As propriedades destes grupos são distintas entre si, sendo consequência das diferentes estruturas e composições dos minerais que as constituem.

---

<sup>1</sup> Termo que em grego significa “comer terra”.

Tabela 1 - Sistemática da classificação dos minerais argilosos, adaptado de [2, 5, 6].

Grupos	Espécies	Estrutura (arranjo das camadas)	Carga entre camadas
<b>I – Minerais cristalinos</b>			
Caulinite - Serpentina	Serpentina (Mg, Mg-Al, Fe)		
	Caulinite	1:1	0
	Diquite		
	Nacrite		
	Haloessite		
Talco – Pirofilite	Talco	2:1	0
	Pirofilite		
Mica	Flogopite		
	Biotite		
	Lepidolite	2:1	=<2
	Moscovite		
	Paragonite		
	Ilite		
Esmeectite	Saponite		
	Hectorite		
	Stevensite	2:1	0,2 – 0,6
	Montmorilonite		
	Beidelite		
	Nontronite		
Vermiculite	Vermiculite	2:1	0,6 – 0,9
Clorite	Clorite (Mg, Fe, Al)	2:1:1	1,1-3,3
Paligorsquite - Sepiolite	—	Estrutura em pseudo - camadas (fitas)	—
<b>II – Minerais fracamente cristalinos ou amorfos</b>			
—	Alofana	—	—
	Imogolite		

As principais propriedades físicas [2] dos minerais de argila encontram-se sintetizados na tabela 2. Como qualquer material natural, as argilas podem ser classificadas, por exemplo, com base na génese (primárias e secundárias), na composição mineralógica e, também, no uso industrial, entre outros.

As argilas como recurso mineral pertencem ao grupo dos minerais e rochas industriais. A indústria apenas se interessa pelas propriedades físico – químicas das argilas, que permitem diferentes aplicações a cada uma delas, com valores económicos diferentes. Assim, as argilas são classificadas industrialmente em argilas comuns e em argilas especiais.

Tabela 2 - Propriedades físicas e descrição sumária, adaptado de [2].

<b>Propriedade</b>	<b>Descrição sintética</b>
Cor	Depende da sua composição química, das condições físico-químicas do meio de deposição, da quantidade de matéria orgânica.
Granularidade	Diâmetro esférico equivalente (dee).
Forma das partículas	Anisométrica, lamelar, tubular ou fibrosa.
Superfície Específica (SE)	Varia entre 5 - 200 m <sup>2</sup> /g.
Capacidade de absorção	Hidratação.
Capacidade de troca iónica (CTC)	Capacidade que os minerais de argila têm para adsorver e trocar catiões e aniões.
Viscosidade	Modo como o sistema argila – água flui.
Plasticidade	O sistema argila - água confere um comportamento plástico às argilas.
Endurecimento após secagem ou cozedura	Modificar a resistência mecânica dos corpos cerâmicos argilosos.

As argilas comuns são usadas há milénios, na construção de tijolos, telhas, vasos, entre outros. Para a fabricação de tijolos e telhas utiliza-se praticamente todo o tipo de argila, mas o ideal são argilas com 30% de caulinite e com 25 a 50% de minerais não argilosos de granulometria fina. Existem dois tipos de argilas comuns, a argila para olaria ou “Pottery Clay” e a argila para telha ou tijolo [2].

As argilas especiais representam um conjunto que possui geralmente uma composição mineralógica mais simples, sem que intervenham um grande conjunto de minerais que actuam como impurezas. São argilas mais raras, pelo que surgem em depósitos geralmente de menores dimensões [2]. Fazem parte deste grupo o caulino, a bentonite (montmorilonite), as “ball-clay”, as “fire clay” e as fibrosas (paligorsquite - sepiolite). A tabela 3 sintetiza as principais diferenças entre as argilas comuns e as especiais.

Tabela 3 - Diferenças entre argilas comuns e argilas especiais, adaptado de [2].

<b>Parâmetros de comparação</b>	<b>Argilas Comuns</b>	<b>Argilas Especiais</b>
<b>Composição química</b>	Complexa	Simples
<b>Número de ocorrências</b>	Elevado	Baixo
<b>Aplicações</b>	Cerâmica Estrutural	Diversificados
<b>Valor económico</b>	Baixo valor do mercado	Elevado valor de mercado



## 2. Paligorsquite

### 2.1 Dados históricos

Atapulgit e paligorsquite são sinónimos, a etimologia dos nomes é que os diferencia. Em 1862, numa mina na localidade de Palygorsk, antiga União Soviética (perto dos Montes Urais), Savchenkov atribuiu o nome de paligorsquite [7, 8] a um mineral que se pensava, na altura, ser uma variedade de asbesto [8-10]. Em 1935, J. De Lapparent atribuiu o nome de atapulgite a uma argila com características absorventes conhecidas como “fuller earth” descoberta em Attapulgis, Geórgia (EUA) e em Mormoiron, França [11, 12]. Mais tarde (década de 90 do séc. XX), com o avanço da técnica de difração de raio-X, foi demonstrado que a paligorsquite e a atapulgite eram o mesmo mineral [9, 13], no entanto o comité internacional de nomenclatura (“*International Nomenclature Committee*”) reconhece apenas o nome de paligorsquite. Neste trabalho iremos incluir as duas terminologias.

A estrutura e a composição química da paligorsquite têm vindo a ser estudadas desde princípios da primeira metade do século XX e exemplos disso são trabalhos de [14], entre outros.

### 2.2 Estrutura

A paligorsquite, tal como um filossilicato típico, é constituído por uma estrutura em camadas do tipo 2:1, onde uma camada octaédrica se encontra entre duas camadas tetraédricas. Contudo, ao contrario do modelo ideal dos filossilicatos do tipo 2:1, o átomo de oxigénio apical do tetraédro aponta para o lado oposto ao plano do átomo de oxigénio basal, formando deste modo, uma cadeia (“fitas”) semelhante aos inossilicatos (piroxenas) [15]. Portanto, esta configuração origina uma região na estrutura onde ocorre um canal (poro). Nos canais, os oxigénios dos vértices dos tetraedros estão expostos (ligações Si-O-Si), assim como, moléculas de água, estas, atraídas pelo magnésio. O átomo de oxigénio apical tetraédrico forma parcialmente a unidade de coordenação da folha octaédrica.

As camadas tetraédricas e octaédricas estendem-se ao longo do comprimento da fibra (eixo c) (figura 1) [16]. As ligações Si-O-Si onde os tetraedros se encontram opostamente orientados são fracas, provocando deste modo uma clivagem paralela à direção [110] (eixo c). Esta clivagem encontra-se representada pelo hábito fibroso das partículas (figura 1).

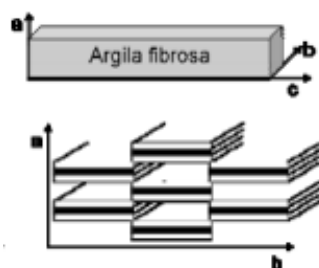


Figura 1 - Projecção da estrutura 2:1 das camadas tetraédricas e octaédricas ao longo dos planos (a-b; [001]) e (a-b-c), adaptado de [16].

As camadas tetraédricas conectam-se aos iões de magnésio (cinco iões  $Mg^{2+}$  com coordenação seis cada) que são parcialmente substituídos por alumínio ou ferro ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , três iões de magnésio são substituídos por dois de Al ou Fe). Estes ligam-se ao oxigénio (nos ápices dos tetraedros) e aos grupos hidroxilo (OH), completando a configuração octaédrica. Devido às substituições isomórficas, o balanço de carga dos octaedros e dos tetraedros é obtido através de catiões de compensação da rede (catiões de troca:  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ), protões e moléculas de água (figura 2) [16]. A possibilidade de ocorrerem reacções de troca com moléculas orgânicas depende do tamanho dos catiões orgânicos por causa das restrições de natureza espacial dos canais.

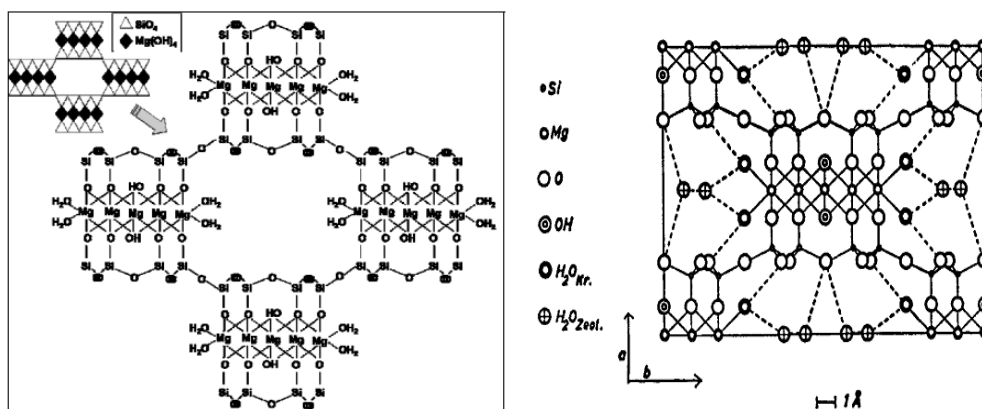


Figura 2 – Projecção da estrutura da paligorskite ao longo do plano [001], adaptado de [16, 17].

Os grupos OH ligados ao magnésio são chamados de água de coordenação, e completa a coordenação seis do catião octaédrico. Os extremos das camadas octaédricas (expostas nos canais) apresentam moléculas de  $H_2O$  ligadas aos  $Mg^{2+}$ , essas moléculas denomina-se de água de cristalização. Nos canais existem moléculas de água adsorvidas tendo a designação de água zeolítica (segura apenas por forças muito fracas) [16, 17]. Todas as moléculas de água descritas são perdidas após calcinação, segundo a seguinte ordem, em primeiro lugar a água zeolítica (a perda dá-se a temperaturas entre 150-300° C), seguida da água cristalina (a perda dá-se a temperaturas entre 330-350° C) e finalmente os grupos hidroxilo (OH; a perda total dá-se a uma

temperatura  $\approx 800^\circ \text{C}$ ) das camadas octaédricas que são perdidas por condensação a temperaturas mais elevadas [18, 19].

Foi proposto um modelo [15, 20] para a classificação dos filossilicatos, onde se identifica o grupo da paligorskite e sepiolite devido ao arranjo tetraédrico invertido e à formação de canais que torna a folha octaédrica descontínua. Esta classificação foi melhorada e adotada pela “*Clay Minerals Society*”. As características essenciais do grupo paligorskite - sepiolite são, aparentemente:

- i. Camadas tetraédricas contínuas;
- ii. Arranjo tetraédrico invertido que forma fitas como os piroxenitos;
- iii. Camada octaédrica descontínua.

Foram descritas duas variedades da estrutura cristalina (monoclínica e ortorrômbica) da paligorskite e da sepiolite [13, 15].

Tendo em conta a descrição da estrutura e necessário considerá-la de uma maneira qualitativa, já que a forma (fibrosa) e tamanho (reduzido) de partícula incute à paligorskite propriedades incomuns, sendo a capacidade de absorção como uma das mais importantes.

## 2.3 Composição Química

A paligorskite é um filossilicato de estrutura 2:1, sendo a cadeia (“fita”) octaédrica limitada lateralmente devido às inversões periódicas dos tetraedros. A paligorskite tem um carácter dioctaédrico (80% das posições octaédricas preenchidas) na maioria dos casos, no entanto também pode ser trioctaédrica [18].

A fórmula química com maior aceitação para a paligorskite é:

$(\text{Al}_2\text{Mg}_2) \text{Si}_8\text{O}_{20} (\text{OH})_2 (\text{OH}_2)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , [14, 21]. Devido às substituições isomórficas que ocorrem a fórmula pode ser descrita do seguinte modo,  $(\text{Mg}_{5-y-z}\text{R}_y^{3+\square_z})(\text{Si}_{8-x}\text{R}_x^{3+})\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot \text{R}^{2+}_{(x-y+2z)/2} \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ , sendo que  $\text{R}_y^{3+\square_z}$  é representado pelo  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ , o  $\text{R}_x^{3+}$  pelo Al e o  $\text{R}^{2+}_{(x-y+2z)/2}$  pelo  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  [14, 19, 22].

Segundo o indicado na tabela 4 é possível verificar que a ocupação tetraédrica para o Al é variável. A soma dos cations octaédricos varia entre 3,74 e 4,64, tendo como média 4,00, indicando que o mineral é classificado como dioctaédrico.

O valor médio, baseado em diversos trabalhos [22], de  $\text{SiO}_2$  é de 75%, de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é de 13,17%, de  $\text{MgO}$  é de 11,65% e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  é de 4,35%, sendo que os valores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$  variam de forma inversa. No entanto, o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pode aparecer sob a forma de impurezas em óxidos ou outros minerais de argila.

Tabela 4 – Variação de composições encontradas para a paligorsquite segundo diferentes autores, adaptado de [21].

	Posições Tetraédricas de Si	Posições Octaédricas		
		Nº Catiões	Mg	Al
Weaver e Polland (1973)	7,31-7,99			
Newman e Brown (1987)	7,34-7,88	3,74-4,64		
Galán e Carretero (1999)	≈8	≈4	1,72-2,10	≈2
García-Romero e Suárez (2010)	7,88-8,06	3,35-4,40	1,79-3,34	0,92-1,99

Na figura 3 encontram-se projectados, num diagrama ternário, as percentagens dos principais óxidos em diferentes paligorsquites sendo possível verificar a elevada percentagem em MgO. Na maioria dos casos (≈75%) apresentam uma razão  $MgO/(Al_2O_3 + Fe_2O_3) > 0,5$ , mostrando que a maioria possui valores de Mg superiores ao valor teórico ideal.

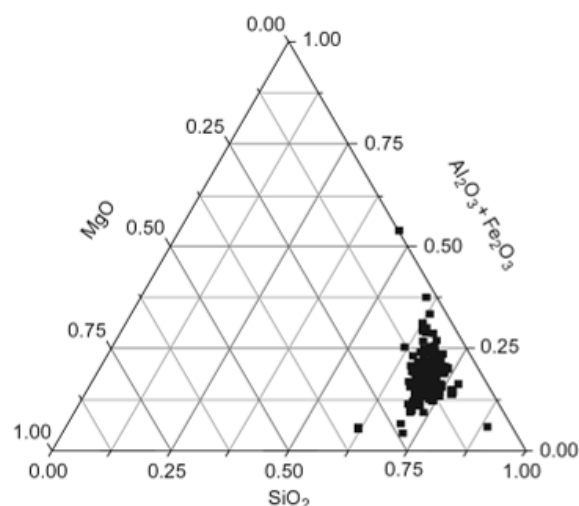


Figura 3 – Proporções dos principais óxidos presentes em paligorsquites, adaptado de [21].

A composição química de duas paligorsquites desidratadas, calculadas com base na fórmula teórica é a seguinte, 72,47% de  $SiO_2$ , 15,37% de  $Al_2O_3$  e 15% de MgO [6]. Existem dois factores que podem influenciar estes valores:



- i. Substituições isomórficas tetraédricas e octaédricas;
- ii. Contaminações de outros minerais (impurezas), tais como, ilite, esmectite e quartzo, entre outros;

A composição química da paligorskite revela-se muito complexa, uma vez que não ocorrem dois depósitos (de paligorskite) com composição química igual [18].

## 2.4 Propriedades e aplicações

Desde os anos 30 que a paligorskite tem vindo a ser utilizada como absorvente em: graxa, óleo, água, produtos químicos e outras substâncias indesejáveis derramadas no chão das fábricas, estações, hangares de aviões, entre outros [23].

As propriedades físicas e químicas de um mineral de argila são dependentes da estrutura e da composição química. O tamanho, o hábito e a distribuição dimensional das partículas, são importantes propriedades físicas, que estão intimamente relacionadas com as aplicações da paligorskite [6, 24]. Outras propriedades importantes são a composição química, a superfície específica e a carga eléctrica superficial. De modo geral, estas características, juntamente com a cor, afetam diversas propriedades como a viscosidade, a plasticidade, a capacidade de absorção, o endurecimento após secagem ou cozedura, entre outras.

Na tabela 5 estão sintetizadas as propriedades físico-químicas da paligorskite. A propriedade mais importante é a forma fibrosa das suas partículas que a torna, por isso, como uma propriedade física de controlo.

Tabela 5 – Propriedades típicas da paligorskite, adaptado de [6, 25].

Propriedade	Descrição	Classificação
<b>Cor</b>	Branco, cinza, esverdeado...	
<b>Forma da partícula</b>	Alongada, “Agulha”	Fibrosa
<b>Comprimento da partícula (µm)</b>	0,2-2,0	
<b>Espessura da partícula (Å)</b>	50-100	Partículas muito finas
<b>Dimensão dos poros (Å)</b>	3,7-6,4	
<b>Superfície específica (m<sup>2</sup>/g)</b>	125-190	Elevada
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	2,0-2,3	
<b>Capacidade de troca catiónica (CTC – meq/100g)</b>	<25; 30-40	Moderada-baixa
<b>Ponto de fusão (°C)</b>	1550	

<b>Viscosidade</b>		Elevada
<b>Absorção de água</b>	>100% peso da argila	Elevada
<b>Absorção de óleo</b>	>80% peso da argila	Elevada

A sua estrutura que resulta na formação de poros confere a este mineral uma elevada superfície específica. Existe uma considerável substituição de Al e de Fe por Mg na camada octaédrica, o que dá à partícula uma carga moderadamente elevada. Esta carga eléctrica, para além da elevada superfície específica, incute à paligorsquite uma capacidade de troca catiónica considerada como intermédia.

A dimensão reduzida das partículas, o hábito fibroso, a elevada superfície específica, bem como a capacidade de troca catiónica moderada (intermédia entre a da caulinite e a da montmorilonite) dão à paligorsquite uma elevada capacidade para absorver e adsorver líquidos, o que a torna muito útil em diversas aplicações industriais. A adsorção consiste na interacção entre as moléculas do fluido e a superfície do mineral de argila. A absorção, consiste na penetração das moléculas de um qualquer fluido para o interior da estrutura do mineral. A distribuição do tamanho das partículas, a microporosidade, a estrutura capilar e a superfície específica activa dos sólidos desempenham papéis importantes nestes processos de absorção e adsorção. O tamanho das partículas do granulado absorvente é também muito importante, porque os grânulos pequenos dão origem a uma absorção mais ampla e mais rápida devido ao aumento da superfície específica. A absorção é dependente da densidade do líquido, da viscosidade e da tensão superficial, que determinam a sucção capilar pelos grânulos da argila, enquanto a adsorção é influenciada pelo tamanho, pela forma e pela polaridade das moléculas envolvidas.

Quando a água zeolítica é retirada, por desidratação, dos canais estruturais da paligorsquite, a ascensão capilar é aumentada, e os compostos químicos são mais facilmente absorvidos.

Outra característica de destaque é que as partículas finas e alongadas causam elevada viscosidade quando adicionadas num líquido. A paligorsquite é muito estável como agente viscosificante em meio suspensor quando a concentração de sal ou de electrólitos é elevada. Substitui em muitas aplicações a montmorilonite, visto que esta flocula para valores elevados de concentração de electrólito. Um exemplo são as sondagens petrolíferas, onde se utiliza estas argilas no fluido de sondagem.

Na tabela 6 encontram-se indicadas algumas das aplicações mais importantes da paligorsquite. A absorção é uma das propriedades físicas mais importantes (apresenta uma excelente capacidade de absorção) em termos de aplicações industriais tradicionais. Os

principais mercados são para pavimentos industriais, indústrias agrícolas, camas de animais de estimação e absorventes ambientais, entre outros. Os graus de qualidade coloidais de paligorsquite que geralmente envolvem o espessamento ou a gelificação, são utilizados em tintas, adesivos, selantes, fertilizantes e cosméticos, entre outros.

Outros usos não referidos na tabela 6 consistem na aplicação de paligorsquite como carga funcional em borracha e em plásticos.

Tabela 6 – Aplicações da paligorsquite, adaptado de [6, 25, 26].

<i>Pet litter</i> (cama de animais domésticos)	Fluido de sondagem	Refinação e processamento químico de derivados do petróleo
Absorvente industrial de óleo e graxa	Clarificação, descoramento e filtração de óleos e graxas	Suporte (carreador) catalítico
Condicionador de solos na agricultura	Indústria da tinta e adesivos	Cerâmica
Agente de suporte na agricultura	Aditivo de alimentação animal	Pesticida
Aplicações farmacêuticas, cosméticas e médicas	Barreira impermeável (Base de aterros), absorventes ambientais	Carga funcional

Seguem-se, de seguida, algumas aplicações importantes, em termos industriais, da paligorsquite.

#### Cama para animais de estimação (*Pet Litter*) [6]

Como já foi referido anteriormente, a paligorsquite possui uma elevada capacidade de absorção e adsorção, portanto, é um excelente material granular para uso na incorporação de camas para animais de estimação. As partículas granulares geralmente entre 400/1190 µm absorvem os resíduos dos animais e retêm os odores desagradáveis durante vários dias.

#### Fluido de sondagem [6]

A paligorsquite é usada como agente de suspensão e controlador de viscosidade nos fluidos de sondagem de extracção de petróleo e de gás. Devido à sua elevada estabilidade na presença de sais e de electrólitos (ao contrário do que acontece com a bentonite), a paligorsquite é preferida para esta aplicação. A viscosidade do fluido e o rendimento final da perfuração podem ser melhorados pela adição de 1-2% de MgO na composição [6].

#### Barreira impermeável (Base de aterros) [6]

As óptimas propriedades absorventes e a forma alongada fazem com que a paligorsquite seja muito útil para aplicações ambientais como argilas de barreira (“barrier clays”). Em aterros sanitários e aterros de resíduos tóxicos, a mistura de paligorsquite e de montmorilonite impede a

circulação de líquidos através da barreira e absorve os metais pesados tóxicos e poluentes. A paligorsquite não floclula nos vários ciclos de secagem que a barreira sofre (ao contrário da montmorilonite sódica) e, por isso, mantém um volume constante que evita a permeabilidade.

#### Agente de suporte na agricultura [6]

A elevada capacidade de absorção da paligorsquite torna-a muito útil como suporte em pesticidas, em inseticidas e em herbicidas. Após a absorção dos químicos pelas partículas de paligorsquite, estas podem ser facilmente aplicadas no campo. As partículas favorecem uma libertação lenta, fazendo com que os químicos permaneçam ativos durante a germinação e o crescimento da planta.

Os géis podem ser facilmente dispersos com uma agitação suave e são suficientemente fluidos para serem bombeados e aplicados uniformemente sobre o solo. O melhor mineral para este uso é a paligorsquite, em grande parte devido ao seu hábito fibroso.

#### Absorvente industrial de óleo e de graxa [6]

Os grânulos e materiais pulverizados de paligorsquite são comercializados como compostos absorventes para limpeza de pavimentos. Devido à sua elevada capacidade de absorção para óleo e água (Tabela 5), os grânulos são espalhados sobre água, óleo ou graxa e outros produtos derramados em estações de serviço e fábricas, sendo absorvidos pelos grânulos de argila e removidos facilmente.

#### Aplicações farmacêuticas e na cosmética

##### a. Farmacêutica

A paligorsquite fibrosa é usada como agente de suspensão em excipientes e em comprimidos. Devido à sua elevada superfície activa, os produtos activos como hidrocortisona ou a dexametasona, podem ser retidas e posteriormente libertadas a uma taxa controlada [23].

Além disso a paligorsquite pode actuar como um adsorvente de toxinas, de bactérias e até mesmo de vírus no intestino [23]. Actua também como um revestimento protector para o estômago e o intestino.

##### b. Cosméticos [6]

Muitas formulações cosméticas são misturas de diversos compostos químicos e as partículas alongadas de paligorsquite mantêm estas substâncias químicas em suspensão com uma dispersão uniforme. Devido à sua elevada capacidade de absorção de água e de óleo (Tabela 5), são excelentes máscaras de beleza para limpar a pele.

Actuam como um agente de enchimento com propriedades tixotrópicas, no entanto, também servem como adesivo e agente de protecção porque aderem à pele e formam uma película protectora. São ainda utilizados para dar opacidade à pele, eliminar o brilho, e encobrir imperfeições.

#### Adesivos (fitas adesivas) [6]

A paligorsquite finamente pulverizada é usada em fitas adesivas, no preenchimento de juntas e de fissuras em paredes. As partículas fibrosas formam uma rede que não encolhe durante a secagem do adesivo, formando assim uma superfície lisa e plana, que pode ser posteriormente pintada.

#### Suportes catalíticos [23]

Devido à sua elevada superfície específica, resistência mecânica e estabilidade térmica, os grânulos de paligorsquite estão a ser cada vez mais utilizados como suportes de catalisadores. O catalisador pode ser impregnado na superfície por tratamento com um sal de um outro metal e pode também substituir alguns catiões de Mg estruturais. Os iões  $Mg^{2+}$  podem ser trocados por espécies cataliticamente significativos, tais como  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ .

#### Outras aplicações

Os grânulos de paligorsquite são também utilizados como agente de purificação de óleos minerais e vegetais, gorduras, parafinas, manteiga e vinho, tendo em conta a sua excelente capacidade de absorção.

A selectividade da paligorsquite na absorção de compostos orgânicos é utilizada na separação de compostos mistos. Tal selectividade desempenha um papel proeminente na descoloração de óleos, em processos de separação, tais como a refinação de petróleo bruto por adsorção selectiva de fracções leves, ou em filtros de cigarros, onde selectivamente a paligorsquite adsorve nitritos, cetonas e outros hidrocarbonetos gasosos perigosos [23].

Na figura 4, e segundo os dados publicados pela U.S.G.S [27], encontra-se representada a evolução verificada dos principais usos dos “*Fuller’s Earth*” (na qual se inclui a paligorsquite) entre os anos de 1975 e 2003, em toneladas.

Segundo estes dados, pode-se verificar que o uso de “*Fuller’s Earth*” (na qual se inclui a paligorsquite) de modo geral triplicou, exceptuando para absorvente industrial de óleo e graxa. Este mantém-se mais ou menos constante ao longo dos anos. Pode-se ainda realçar a cama de animais domésticos (*Pet Litter*) que mostra uma evolução em termos quantitativos bastante importante, o que revela a importância que esta aplicação tem para as paligorsquites. E também a evolução que as novas aplicações (“*Miscellaneous*”) tem vindo a ter, destacando as aplicações farmacêuticas e cosméticas.

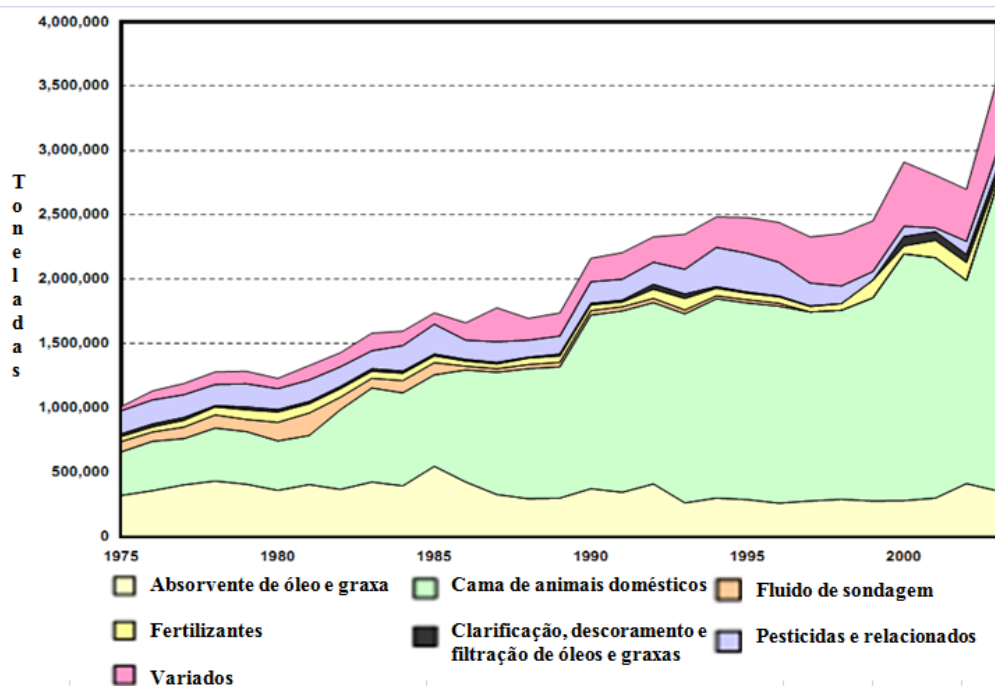


Figura 4 – Evolução dos usos dos *Fuller's Earth* entre 1975 e 2003, adaptado de [27].

## 2.5 Principais países produtores

Na figura 5 encontra-se indicada a distribuição geográfica mundial dos principais depósitos de paligorsquite. De todos os depósitos de argila, os de paligorsquite e sepiolite são os menos comuns.

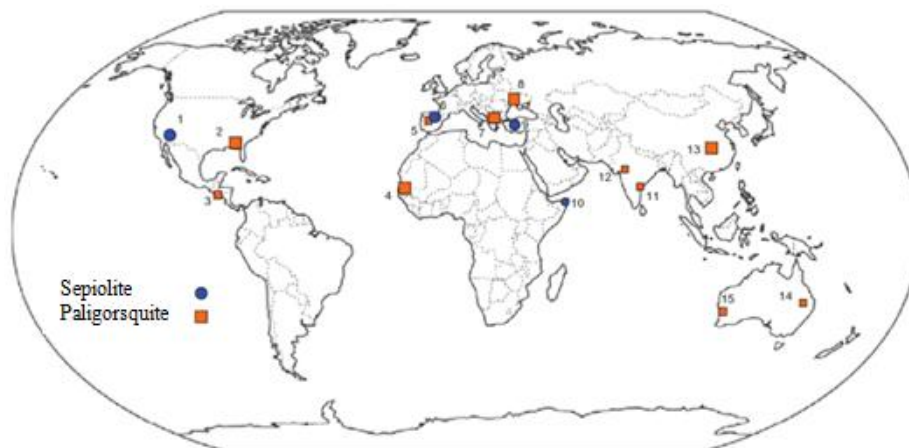


Figura 5 – Mapa-mundo com as localizações dos principais depósitos de paligorsquite-sepiolite, adaptado de [28].

Depósitos de paligorsquite misturados com esmectite são explorados em Bercimuel e Torrejón em Espanha, um depósito maior é ainda explorado nas minas de Theis e Nianming no Senegal. Na Grécia, junto à fronteira com a Macedónia, também se encontra um grande depósito em exploração (descoberto em 2000). Na Rússia, Ucrânia, Austrália, Índia, Guatemala

e África do Sul também existem depósitos em exploração. No entanto, o maior depósito de paligorsquite, com reservas avaliadas na ordem dos 22 milhões de toneladas, encontra-se em Guanshan na China [28].

A produção (em toneladas) mundial de paligorsquite e sepiolite, segundo os dados publicados e estimados pela U.S.G.S [29], encontram-se apresentados na figura 6. Para a paligorsquite, as produções mais significativas correspondem ao Senegal e África do Sul, sendo que os dados da produção nos EUA, China e Grécia, que apresentam grandes depósitos em exploração, não se encontram publicados. É também de destacar a produção em Espanha e Austrália com 20.000 e 10.000 toneladas, respectivamente.

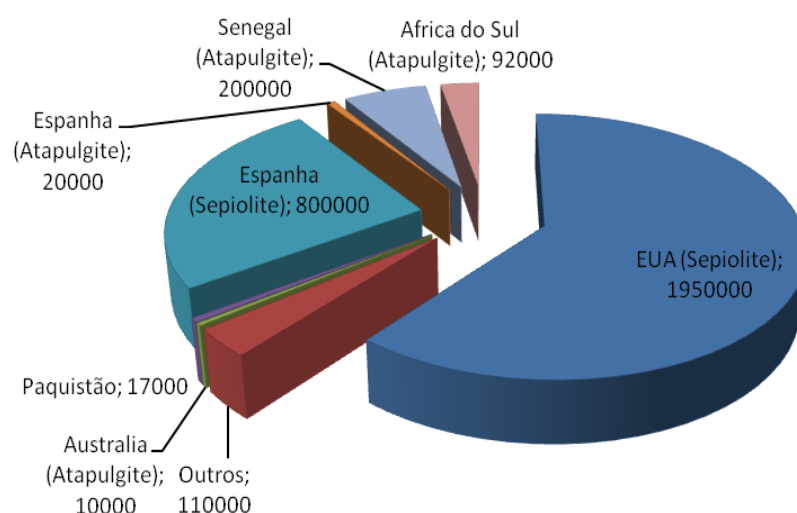


Figura 6 – Produção em toneladas de paligorsquite e sepiolite em 2011, dados obtidos em [29].





### 3. Modelos e Ambientes Genéticos

Após a identificação da paligorsquite nos finais do séc. XIX (1861), inúmeros investigadores têm vindo a estudá-la com o intuito de identificar a sua génese. Em termos sintéticos os três maiores factores [30] que influenciam a ocorrência de paligorsquite são os seguintes:

1. Material de origem: rochas graníticas a ultramáficas, bem como sedimentos.
2. Clima: árido a semiárido, com chuvas restritas, dependendo das temperaturas regionais (temperado a quente).
3. Parâmetros físico-químicos: o pH ideal para a formação de paligorsquite situa-se no intervalo [6-8,5].

Existem dois mecanismos que controlam a ocorrência e a distribuição da paligorsquite, são eles a precipitação directa a partir de soluções e a transformação de fases precursoras através de fenómeno de dissolução-precipitação. A paligorsquite é geralmente encontrada em solos e em aluviões.

A produção actual é, quase exclusivamente, a partir de depósitos lacustres ou lagunares que datam, maioritariamente, do Terciário [31].

#### 3.1 Modelos genéticos

De acordo com o ambiente sedimentar existem dois tipos de paligorsquite [32]:

- i. Argila detrítica, composta por minerais herdados como resultado de processos exógenos (desagregação, erosão, transporte e deposição).
- ii. Argila autogénica, que se forma *in situ*:
  - por precipitação directa a partir de soluções (neoformação);
  - por transformação de minerais percursores, (principalmente argilas ou piroclastos).

A neoformação é o resultado da cristalização de uma nova estrutura mineral a partir de simples complexos iónicos, em que não existe mineral pré-existente/precursor. A transformação é a formação de um novo mineral em que parte ou todo o mineral pré-existente é herdado.

Em ambientes sedimentares, a transformação é maioritariamente relacionada com a diagénese, enquanto a neoformação pode ocorrer em ambientes singenético (deposicional) e diagenético. A paligorsquite é um excelente exemplo de um mineral autogénico.

##### 3.1.1 Condições genéticas

A presença de paligorsquite é comum em ambientes lacustres em climas áridos ou semiáridos, onde se sobrepõem os fluidos intersticiais com soluções alcalinas com

concentrações elevadas de Si e de Mg, as quais, podem ser resultado das águas subterrâneas perto da superfície, ou do ciclo de inundação-evaporação da água (concentrando deste modo os teores de Si e de Mg).

A precipitação directa (neoformação e a transformação de fases precursoras, através de dissolução-precipitação de minerais ricos em Al; [32, 33]) é proposta como um mecanismo de formação da paligorsquite. Na tabela 7 encontram-se indicados os principais critérios de distinção encontrados em depósitos paligorsquites com diferentes géneses. É importante destacar a presença de possíveis minerais precursores para o caso da transformação, sendo que estes minerais não se encontram presentes no caso da neoformação [32, 34].

Tabela 7 – Principais critérios de distinção entre Neoformação e Transformação, adaptado de [32].

<b>Neoformação</b>	<b>Transformação</b>
Baixo teor em elementos traço (excepto F).	Teor em elementos traço moderado a elevado (dependendo da fase precursora)
Material detrítico é, em geral inexistente ou presente em pequena quantidade	Material detrítico é comum na argila e maior em fracções grosseiras
Minerais precursores estão geralmente ausentes	Minerais precursores presentes
Laminação local	Laminação ausente ou herdada

A paligorsquite ocorre em ambientes básicos com um valor de pH entre 8 e 9, e com sílica e  $Mg^{2+}$  em solução. A montmorilonite é proposto como mineral aluminoso precursor. As reações entre silicatos que contêm em solução alumina, sílica e  $Mg^{2+}$  são uma condição importante na génese da paligorsquite [32, 33]. A dissolução aquosa da fase precursora (por exemplo: esmectite) pode ser aumentada de modo a que a nova fase (paligorsquite) possa ser gerada em pouco tempo.

A estabilidade da paligorsquite em solução depende do pH e da actividade da sílica e do magnésio [32, 34]. Para actividades onde o Al e Fe são fixos, a paligorsquite pode ainda ser estável a um pH de 6, isto se a actividade da sílica e do  $Mg^{2+}$  forem elevadas. Contudo, quando  $Mg^{2+}$  é escasso, são necessários valores elevados de pH (>8.5) e elevadas concentrações de sílica.

As condições mais favoráveis para a formação de paligorsquite são as seguintes: pH <8,5 com elevado teor em  $Mg^{2+}$ , sílica e alumínio [32].

Vários investigadores sugerem que o mecanismo principal para a formação de paligorsquite é a transformação através de dissolução-precipitação, dada a abundância de materiais detríticos finos que fornecem alumínio. No entanto, não está posta de parte a hipótese de neoformação através de precipitação directa, sendo que esta acontece sob condições mais restritas.

Em ambientes de sedimentação continental para ocorrer a formação de paligorskite, é necessário a existência de um substrato lítico para justificar as entradas de Mg e de Si (fontes de Si, Al e Mg). A entrada de sílica no sistema pode vir de qualquer rocha magmática, particularmente as que apresentam uma fácies félsica, ou de rochas metamórficas ricas em sílica, ou ainda de rochas sedimentares ricas em sílica (siliclastos). A fonte de Mg pode vir de qualquer tipo de rocha que contenha minerais ricos em Mg, incluindo as rochas magmáticas (basaltos, gabros e peridotitos), as rochas metamórficas (serpentinito, ardósia) ou ainda as rochas sedimentares (dolomito, magnesito, ou argilas ricas em Mg) (tabela 8).

O Si e o Mg libertados nestas zonas podem percorrer longas distâncias e precipitar e concentrar em ambientes lacustres. Devido à baixa solubilidade, excepto em ambientes alcalinos, o Al tende a ser menos móvel e permanece na vizinhança da rocha mãe, ou então pode ser transportado, em argilas ricas em alumínio ou na forma de colóide.

Na tabela 8, estão indicadas as principais fontes de Si e de Mg em ambientes preferencialmente continentais. As águas de escoamento superficial e subterrâneas apresentam uma elevada importância funcionando como principal meio de transporte das soluções ricas em  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  e meio de formação.

Tabela 8 – Principais fontes de sílica e magnésio, adaptado de [32].

<b>Fontes de Si (OH)<sub>4</sub></b>	<b>Fontes de Mg<sup>2+</sup></b>
Escoamento de águas	Escoamento de águas
Águas subterrâneas	Águas subterrâneas
Alteração/dissolução de minerais detríticos (quartzo, feldspatos, micas)	Fluidos de mineralizações de calcite e de gesso (aumento de Mg/Ca)
Alteração de minerais de argila (detríticos ou autogénicos)	Alteração/dissolução de minerais ricos em Mg (silicatos e carbonatos)
Dissolução de fácies siliciosas (diatomitos)	Dolomitização

### 3.2 Ambientes Genéticos

Os depósitos de paligorskite formam-se em vários ambientes geológicos. A sua formação está associada com o clima do tipo árido e semiárido que ocorreu durante certos períodos geológicos [35].

Durante os anos 50 e 60 do século XX, a paligorskite foi descrita como sendo proveniente de ambientes continentais recentes e antigos, de depósitos lacustres e, mais tarde, de solos. A ocorrência de paligorskite em depósitos continentais tem sido relacionada com paleoambientes evaporíticos sob paleoclimas secos em virtude das analogias feitas com depósitos de paligorskite actuais. A sua origem está relacionada com processos de precipitação

química direta bem como por processos edáficos<sup>2</sup> em zonas palustres, mas também como resultado de processos hidrotermais e como produto de alteração de rochas ricas em minerais magnesianos (por exemplo: serpentinite).

Na figura 7 está representado um esquema (proposto por [32]) para o modelo de formação da paligorsquite em ambiente continental.

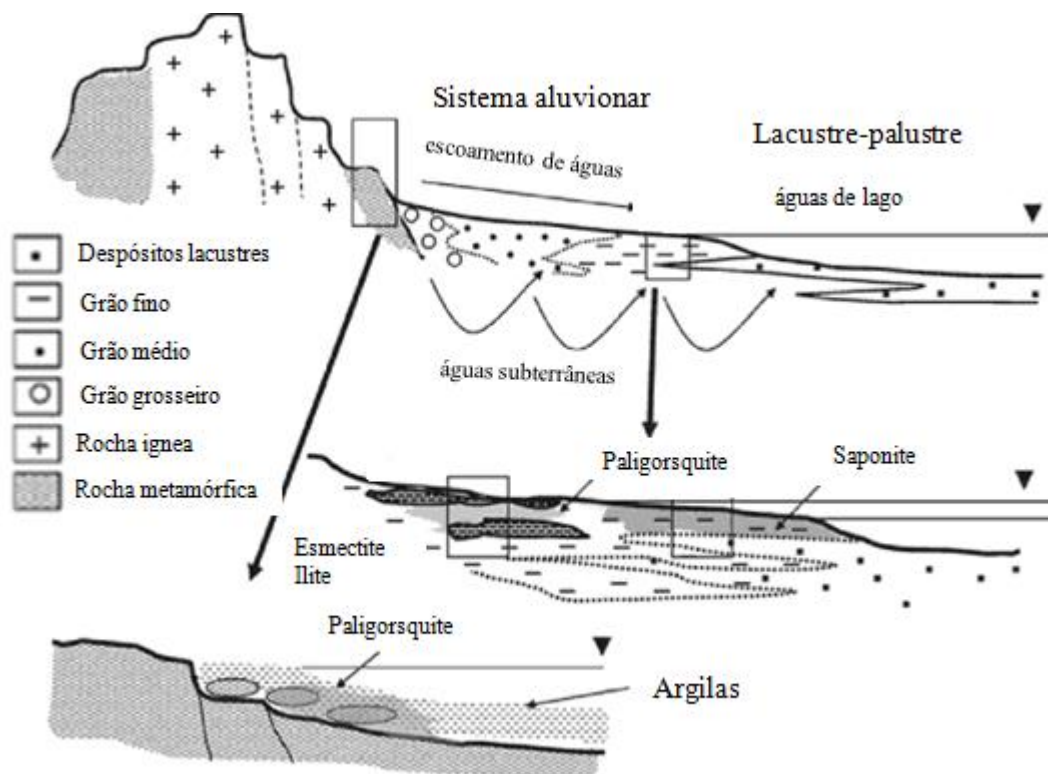


Figura 7 – Modelo de formação da paligorsquite, em ambiente continental (adaptado de [32]).

A transformação de argilas ricas em Al para paligorsquite, pode ocorrer perto da rocha-mãe, sendo que esta fornece os colóides ricos em  $Mg^{2+}$ ,  $Si(OH)_4$  e Al. O ambiente onde ocorre este fenómeno é do tipo aluvionar-palustre-lacustre.

Os primeiros estudos feitos em depósitos marinhos datam dos finais dos anos 50 do século XX, no entanto, ganham ênfase nos anos 70. Embora destes depósitos terem sido muitas vezes considerados como sendo de ambientes marinhos confinados, a hipótese predominante era que a paligorsquite seria formada por processos autogénicos nos fundos oceânicos, por alteração de rochas vulcânicas ou por erosão de depósitos anteriores. Em mar epicontinental, por precipitação química direta, e em meios mistos (lagunas intertidais, e bacias do tipo lagoas), tanto por precipitação como por transformação de minerais de argila pré-existentes.

Tendo em conta o cenário geotectónico, a paligorsquite de neoformação é predominante em bacias pouco profundas nas margens passivas ou em bacias intraplaca. Bacias de rift

<sup>2</sup> Que pertence ou pode estar relacionado ao solo; Que está compreendido nos limites do solo.

continental, bacias continentais ou bacias peri-marinhas tendem a conter depósitos significativos deste mineral, formado geralmente sob condições salinas ou hipersalinas (figura 8).

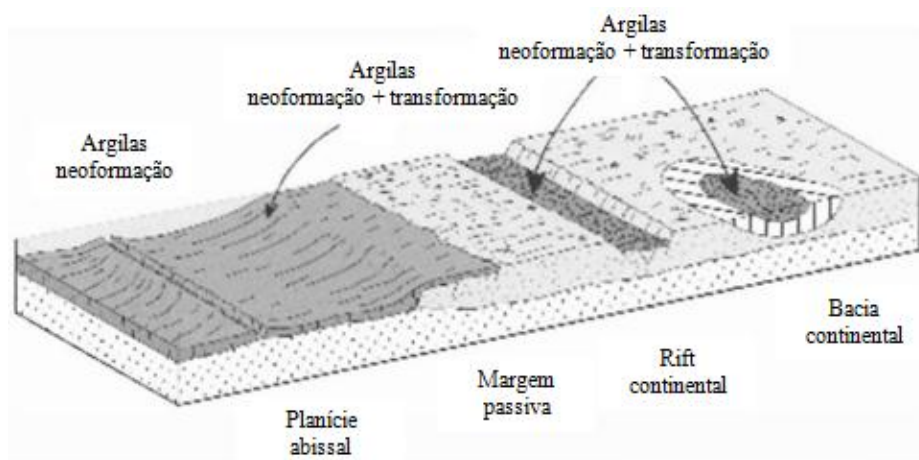


Figura 8 – Ambientes de formação de argilas de neoformação e transformação, adaptado de [36].

A maioria dos depósitos de paligorskite é formada a partir de três diferentes ambientes [32, 37]:

- i. Ambiente epicontinental, mar interior e lago, onde ocorre na forma de sedimentos químicos ou por reconstituição de argilas pré-existentes;
- ii. Em mar aberto associado a cristas oceânicas por alteração hidrotermal de basaltos e sedimentos vulcânicos e, ainda, a partir de argilas pré-existentes;
- iii. Em solos calcários por cristalização directa.

Em solos ou em regiões áridas, a paligorskite ocorre principalmente como mineral de neoformação, no entanto, em alguns casos, pode ser de transformação. A instabilidade destes minerais em climas húmidos favorece a preservação dos mesmos em climas secos ou semiáridos.

A paligorskite pode ainda ocorrer por recristalização durante a diagénese, ou por transformação da esmectite em ambientes marinhos e, por vezes, em associação com fosfatos marinhos. Contudo, estes minerais podem cristalizar directamente da solução, em ambientes lacustres ou peri-marinhos.

Na tabela 9 (adaptada [32]) encontram-se sintetizados os processos genéticos dominantes em termos de quimismo e de ambiente genético para a paligorskite, a sepiolite e a esmectite magnésiana. A estabilidade destes três minerais depende do valor de pH, onde a paligorskite apresenta maior conforto para valores inferiores a 8,5. Valores elevados de Al, de Mg e de Si favorecem a paligorskite em detrimento da sepiolite. Em termos ambientais, a

paligorsquite apresenta preferência por ambientes aluvionares siliclásticos ou marinhos (lagoas e/ou intertidais).

Para além da presença de fases ricas em Al, variações temporárias no quimismo relacionadas com mudanças ambientais, que incluem a evaporação, a precipitação e o fluxo de água corrente, entre outros, todas elas afectam a formação da paligorsquite.

Tabela 9 – Condições ambientais de formação de argilas ricas em Mg (adaptado de [32]).

		<b>Paligorsquite</b>	<b>Sepiolite</b>	<b>Esmectite Mg</b>
<b>Química</b>				
Alcalinidade e pH	Moderada pH <8,5	+++	++	-
	Intermédia pH=8-9,5	++	+++	++
	Alta pH>9,5	-	-	+++
Rácios	Elevado Mg+Si/Al	++	+++	-
	Elevado Mg+Fe/Si	-	-	+++
Salinidade	Elevada	-	-	+++
	Intermédia	++	+++	++
	Moderada	+++	++	-
<b>Ambiente</b>				
Pedogénico Aluvial	Siliclástico ou com matriz arcósica	+++	++	-
	Carbonatada ou com matriz máfica	++	+++	-
Bacia fechada Lacustre	Domínio de entrada de águas subterrâneas	-	+++	++
	Domínio de escoamento superficial	?	-	+++
	Hipersalino	-	-	+++
Marinho	Lagoa ou intertidal	+++	++	-
	Fundos oceânicos	++	-	++
+++ , favorável; ++ , menos favorável; - , não favorável.				

### 3.2.1 Tipos de ambientes e modelos genéticos da paligorsquite

Como já foi referido anteriormente, tem-se observado a presença de paligorsquite numa ampla gama de contextos geológicos.

Em meio continental existem depósitos importantes associados a ambientes palustres e lacustres onde estes minerais se originam tanto por precipitação química directa como por

processos edáficos em zonas palustres, e também como resultado de processos hidrotermais e como produto de alteração de rochas ricas em  $Mg^{2+}$ .

Em ambientes marinhos, é reconhecida a sua presença em fundos oceânicos, por alteração de rochas vulcânicas (basaltos) ou por erosão de depósitos anteriores. Em mar epicontinental, por precipitação química direta, e em meios mistos (lagunas intertidais, e bacias do tipo lagoas), tanto por precipitação como por transformação.

#### Depósitos de zonas de taludes e fundo oceânico [38]

Trata-se de mineralizações associadas a zonas de expansão oceânica (dorsais, rifts) por processos de alteração hidrotermal dos materiais basálticos dos fundos oceânicos, e a zonas de taludes onde se propõem uma origem detrítica por erosão e sedimentação de outros depósitos continentais e/ou marinhos em zonas mais rasas.

#### Depósitos de mares epicontinentais e de zonas de plataforma [38]

Em função do processo genético que lhes deu origem podem-se diferenciar dois grupos:

- i. Incluem-se as mineralizações que para [39] estão ligados a épocas de calma tectónica com um clima quente e húmido que propicia uma importante alteração laterítica no continente. Como resultado desta alteração chegam à bacia de sedimentação dissoluções carregadas de iões a partir das quais, em função da menor ou maior distancia ao continente e do maior ou menor valor da relação Al/Mg, precipitam as argilas na sequência proximal – paligorskite e distal – sepiolite.
- ii. Incluem-se as mineralizações cujo processo genético que predomina é o da transformação a partir de outras argilas, normalmente montmorilonite, existentes na bacia de sedimentação.

#### Depósitos em ambientes sedimentares mistos [38]

Neste conjunto de ambientes, estão incluídos depósitos originados em zonas intertidais e bacias do tipo lagoa sob condições climáticas quentes e húmidas (tropical e subtropical). Estão incluídos depósitos originados por processos de transformação e de neoformação.

A mineralogia é constituída por paligorskite como mineral principal, mas também apresenta esmectite, ilite e sepiolite associados, sendo os carbonatos (calcite e dolomite) os mais abundantes entre os minerais argilosos.

#### Depósitos de ambientes lagunares e lacustres [38]

Este tipo de ambiente inclui ocorrências de paligorskite (e sepiolite) geradas em zonas lagunares e/ou lacustres com extensão variável, sob um clima árido a semiárido. De acordo com o processo formador que deu origem à mineralização, podem-se estabelecer dois grupos:

- i. Mineralizações originadas por precipitação, que se podem dividir em dois tipos em função da fonte de iões de Si e Mg, necessários para ocorrerem a precipitação. Em

primeiro, os iões poderiam ser transportados por lixiviação das rochas encaixantes, e em segundo associado a rochas vulcânicas, os iões seriam transportados por águas subterrâneas provavelmente relacionadas com actividade vulcânica.

- ii. Mineralizações originadas por transformação, estas podem formar-se a partir de outros minerais argilosos em meios lagunares do tipo salobro.

#### Depósitos de ambientes palustres e lacustres

Trata-se de mineralizações de paligorsquite, originadas por processos de transformação e/ou precipitação em zonas palustres associadas a planícies de inundação, planícies luníticas e áreas lacustres, sob um clima maioritariamente semiárido.

Podem-se distinguir dois tipos de depósitos [38]:

- i. A mineralização forma-se por processos de alteração/transformação;
- ii. Processos de precipitação química a partir de soluções contidas em águas vadasas (evaporização por capilaridade) e por processos de transformação a partir de outras argilas existentes nos solos.

#### Depósitos associados a zonas de fractura

Neste grupo incluem-se indícios de presença de paligorsquite e sepiolite, que se encontram no seio de fracturas e veios em rochas ultrabásicas (serpentinitos), e em zonas de mineralizações metálicas (ferro fundamentalmente). A origem destes vestígios é a precipitação directa a partir de soluções hidrotermais de baixa temperatura [38, 40].

#### Depósitos associados a solos de zonas áridas

Neste tipo depósito as mineralizações não apresentam interesse económico. No entanto, estão associadas a solos actuais em zonas áridas na Austrália, Israel, Irão, entre outros [38].

Segundo [41], a paligorsquite em solos está associada a uma das seguintes condicionantes:

- i. Solos recentes, que no presente ou no passado, foram afectados com a subida de águas subterrâneas com elevada salinidade e pH na ordem dos 7-8;
- ii. Em solos com transições texturais distintas e nítidas, porque estes minerais acumulam-se preferencialmente nas fracções grosseiras (este grupo inclui paleo-solos);
- iii. Em “calcretes” e caliches.

Os processos genéticos que as originam são a partir da alteração dos minerais precursores ou precipitação a partir de soluções.



### 3.3 Depósitos de paligorsquite no mundo

Nas tabelas 10 e 11 sintetizam-se alguns dos depósitos mais importantes de paligorsquite do mundo. São descritos os ambientes de deposição (continental e marinho), os processos genéticos, assim como as idades e as principais associações mineralógicas.

Segundo as tabelas 10 e 11 pode-se concluir que a paligorsquite apresenta uma ampla distribuição geográfica, existindo depósitos distribuídos por todo o mundo. Os principais processos genéticos são, e tal como foi descrito anteriormente, a transformação de minerais precursores e a precipitação directa a partir de soluções ricas em Si, em Al e em Mg. Os depósitos datam do Terciário, sendo a maioria pertencentes ao Miocénico. Encontra-se geralmente associado, a vários minerais de argila, tal como, a illite, a esmectite, a sepiolite e, mais raramente, a caulinite.

Tabela 10 - Depósitos de paligorsquite no Mundo. Ambientes de deposição marinho.

<b>Localização do depósito</b>	<b>Ambiente de deposição</b>	<b>Processo genético</b>	<b>Idade</b>	<b>Associação mineralógica</b>
Senegal ocidental - Thies, Nianming [38, 39]	Marinho Epicontinental	Precipitação	Eocénico Inferior Paleocénico	Paligorsquite Caulinite Montmorilonite Sepiolite
Ucrânia - Cherkassk [8, 38]	Marinho Epicontinental	Transformação	Oligocénico Miocénico	Paligorsquite Esmectite
França - Nantes-Brest-St.Brieuc [38, 42]	Marinho de transição	Precipitação Neoformação	Eocénico Oligocénico	Paligorsquite Illite Esmectite
EUA - Geórgia e Florida [38, 43, 44]	Marinho e continental	Transformação	Oligocénico superior até Miocénico inferior	Paligorsquite Sepiolite Montmorilonite

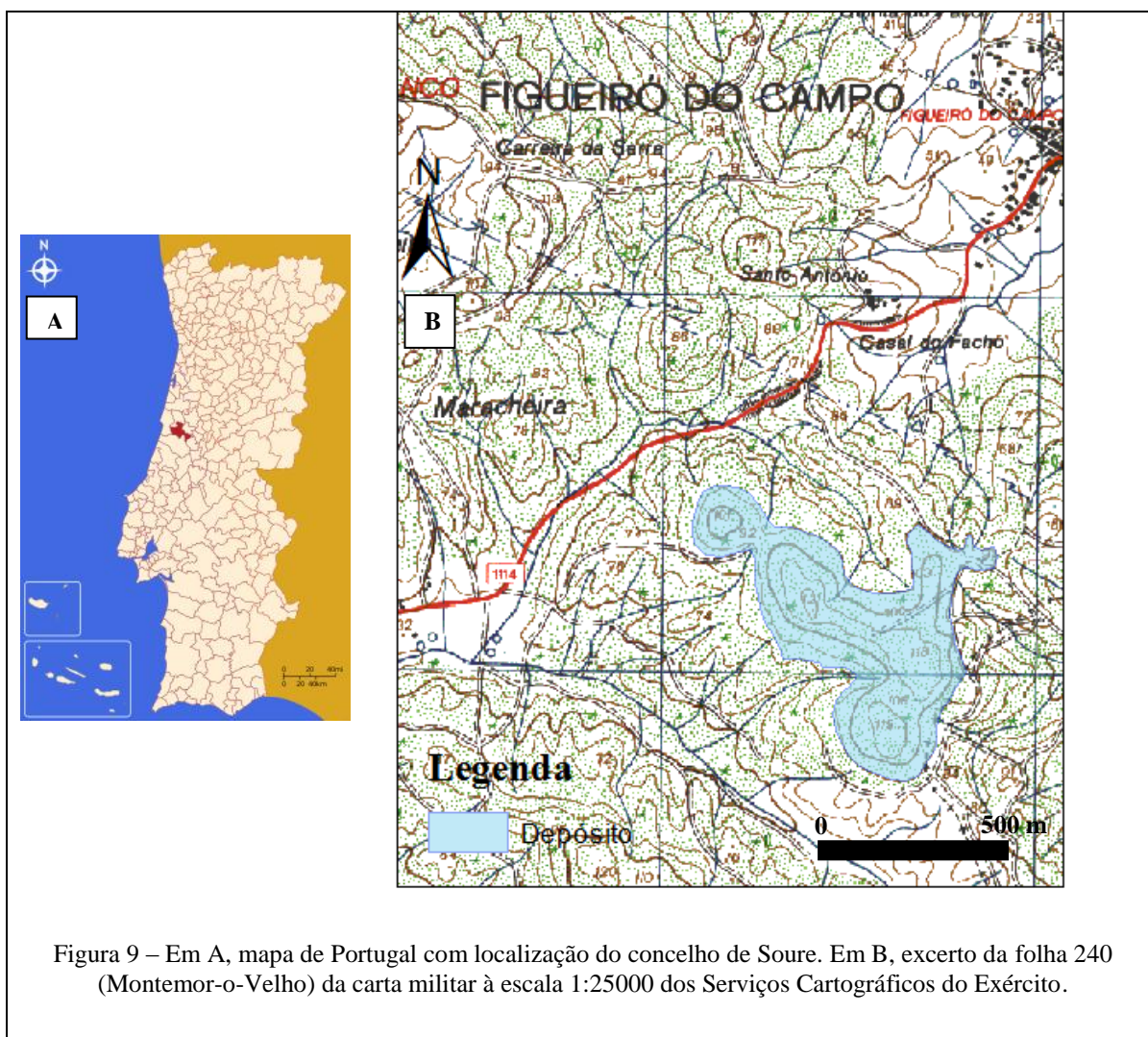
Tabela 11 - Depósitos de paligorsquite no Mundo. Ambientes de deposição continental.

<b>Localização do depósito</b>	<b>Ambiente de deposição</b>	<b>Processo genético</b>	<b>Idade</b>	<b>Associação mineralógica</b>
Tunísia [45]	Continental (solos, “calcrete/ Hardpan”, lacustre)	Transformação de ilite-esmectite (detríticos) Precipitação	Eocénico	Paligorsquite Ilite
Turquia - Hekimhan [46]	Continental lagoas costeiras, Lacustre	Transformação Precipitação	Cretácico superior- Miocénico	Paligorsquite Esmectite Sepiolite
Marrocos - Jbel Rhassoul [47]	Continental lacustre	Autogénica Neoformação	Mio- Pliocénico	Paligorsquite Ilite
Grécia – Grevena [32]	Continental lacustre	Alteração de rochas ultramáficas e areias saponíticas	Pliocénico- Plistocénico	Paligorsquite
Espanha Torrejón El Rubio [38, 48] El Cuervo [38, 49]	Continental Palustre/Lacustre  Lagunar	Transformação  Transformação	Paleocénico  Pliocénico	Paligorsquite, Ilite e Esmectite  Paligorsquite e Sepiolite
Bercimuel [32]	Aluvial	Transformação	Miocénico	Paligorsquite, Ilite, Caulinite, Esmectite
China Anhui e Jiangsu [6, 24] Guanshan [32]	Continental  Lacustre-Fluvial	Alteração de cinzas vulcânicas  Alteração de cinzas vulcânicas	Miocénico médio  Miocénico	Paligorsquite e Esmectite  Paligorsquite, Esmectite, Sepiolite
Austrália Alice Springs e Riverina [50] Lake Nerramyne [32] Garford Paleochannel [32]	Continental Pedogenético, solos  Lacustre  Lacustre	Transformação Precipitação	?  Miocénico  Miocénico	Paligorsquite, Ilite e Caulino  Paligorsquite  Paligorsquite, Ilite, Esmectite

## 4. Localização Geográfica e Enquadramento Geológico / Regional

### 4.1 Localização geográfica

O depósito de paligorsquite estudado situa-se no distrito de Coimbra, concelho de Soure na freguesia de Figueiró do Campo. O local encontra-se inserido na folha 240 (Montemor-o-Velho) da carta militar à escala 1:25000 dos Serviços Cartográficos do Exército (figura 9).



### 4.2 Enquadramento geológico/regional e litoestratigráfico

A geologia da região portuguesa, na qual se insere a área de estudo pertence à Orla Meso-cenozoica Ocidental, nomeadamente à Bacia Lusitânica ou Lusitaniana (figura 10).

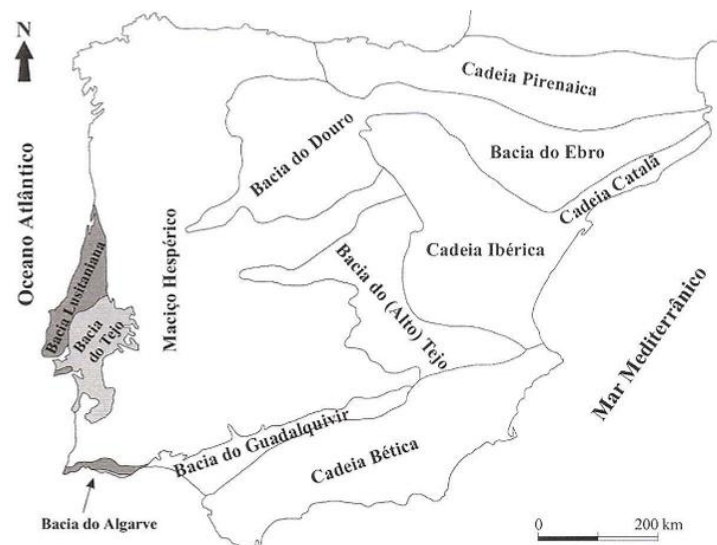


Figura 10 – Principais unidades morfoestruturais da Península Ibérica. Destaque para a Bacia Lusitaniana a Oeste de Portugal [51].

O mais antigo registo sedimentar [52] deste domínio estrutural parece corresponder ao início da formação de uma bacia sedimentar intracratónica marcada por uma fase de “rifting” prenunciada pela posterior abertura do Atlântico. Esta diferenciação ter-se-á iniciado no Triássico Superior.

Comportando os sedimentos mais recentes, esta bacia é limitada a Este pela falha Porto-Coimbra-Tomar que define a fronteira entre os sedimentos Meso-cenozóicos e as rochas do Maciço Hespérico do Paleozóico. A Ocidente, a bacia encontra-se limitada por um “horst” Varíscio, materializado pelo maciço granítico das Berlengas.

O início do enchimento do sector setentrional da Orla Meso-cenozóica, durante o Triássico, dá-se em depósitos continentais passando depois a uma sedimentação francamente marinha no Jurássico inferior e médio. No Jurássico superior verifica-se o regresso a uma sedimentação continental que se prolongou para o Cretácico. No Terciário, a deposição, ainda continental, foi essencialmente detrítica com formação de várias bacias sedimentares de menores escalas, como é exemplo a área de estudo [53].

Pode-se dividir o registo sedimentar Meso-cenozoico em dois grandes grupos [54]:

1. Conjunto inferior, onde se integram de baixo para cima:
  - Grés de Silves, de idades que vão do Triássico ao Hetangiano;
  - Margas Dagorda;
  - Espessas séries de calcários do Jurássico que termina no Complexo Gresoso do Cabo Mondego.
2. Conjunto superior assente em discordância angular sobre o inferior, onde se integram de baixo para cima:

- Grés Grosseiro Inferior de idade Aptiana-Cenomaniana, equivalente ao Belasiano de Choffat;
- Formação Carbonatada datada do Cenomaniano médio, cuja parte superior é o equivalente ao Turoniano de Choffat;
- Grés Micáceo fino a muito fino (Turoniano superior ao Senoniano inferior);
- Grés Grosseiro superior (Turoniano superior - coniaciano);
- Grés de Rebolia-Alencarce de origem fluvial;
- Areias e Argilas de Taveiro (C<sup>5</sup> da Carta Geológica 1:50000, folha 19-C; figura 11);
- Areias e Argilas da Silveirinha do Eocénico inferior - Paleocénico;
- Formação Argilo-gresosa e Conglomerática da Senhora do Bom-Sucesso (ØM - Paleogénico e Miocénico indiferenciados);
- Formação de Grés e Argilas de Amor;

**Formação Argilo-gresosa e Conglomerática da Senhora do Bom-Sucesso (ØM - Paleogénico e Miocénico indiferenciados).**

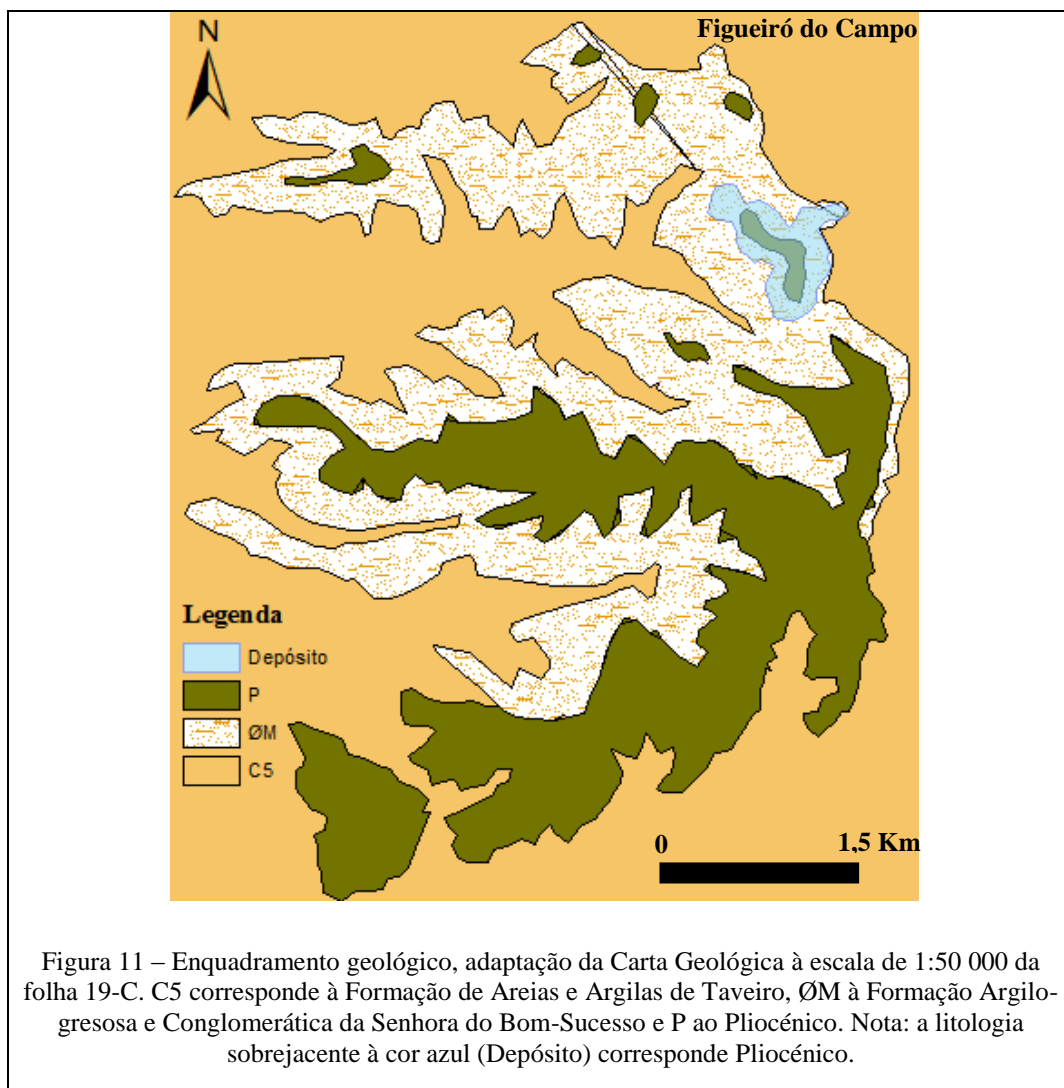
Esta Formação predominantemente greso-conglomerática de vasta distribuição geográfica aflora na Orla Meso-cenozoica Ocidental entre os paralelos de Coimbra e Nazaré com espessuras médias aproximadas de 50 a 120 m. Esta unidade integra um vasto conjunto detrítico grosseiro praticamente desconhecido a norte do Mondego. Os seus limites são, no muro, as Areias e Argilas de Taveiro (C5, figura 11) e, no tecto, diferentes sedimentos tidos como Pliocénicos (P, figura 11).

Na área de Soure, a formação tem um carácter argilo-arenítico e corresponde a grande parte do “Complexo de Sanguinheira” [55], o qual é constituído sobretudo por arenitos e conglomerados sem fósseis, cuja parte superior é Miocénica e a parte inferior ainda Senoniana.

Na região de Soure, o “Complexo de Sanguinheira” é constituído de cima para baixo por [55]:

- a) Arenito fino, argilas arenosas e argilas brancas, amarelas, avermelhadas ou esverdeadas, às vezes com bancadas areníticas-conglomeráticas intercaladas;
- b) Camadas arenítico-conglomeráticas com elementos quartzíticos mal calibrados. O cimento argiloso, caulínífero, constitui, nalguns locais, grande parte de rocha;
- c) Arenitos grosseiros com calhaus mal rolados.

A formação da Senhora do Bom Sucesso encontra-se separada em duas partes pela estrutura diapírica de Soure, de orientação sensivelmente E-W. A norte do diápiro, o complexo constitui alguns relevos bem marcados na topografia local (Onofre Branco, Outeiro, Redondo, Sanguinheira e Pouca Pena) cobertos por depósitos Pliocénicos.



Na área situada a Oeste de Figueiró do Campo, no Alto da Portela observa-se o seguinte corte [55]:

- Camada conglomerática muito consolidada, com numerosos elementos mal rolados e de cor castanho-avermelhada, com laivos esbranquiçados e acinzentados;
- Arenito consolidado, muito fendido, no caminho que segue a crista para SE, mais compacto do que a formação intermédia do “Complexo de Sanguinheira”;
- Na base, os depósitos apresentam-se ondulados, mostrando enchimento de canais e algumas zonas com maior abundância de seixos. Os arenitos apresentam-se às vezes arcóscicos, esbranquiçados, acastanhados e amarelos com laivos castanho-avermelhados, muito grosseiros, com seixos dispersos de vários tamanhos e com muitos elementos negros;
- Arenitos argilosos acastanhados com seixos e com intercalações de argilas acinzentadas e avermelhadas

Pena dos Reis [54] define na Formação três membros, que são de baixo para cima os seguintes: Membro I, II e III.

No Membro I, o limite inferior coincide com o da Formação do Bom Sucesso, e estabelece a separação com as Areias e Argilas de Taveiro. Este membro é raramente visível em pormenor ao nível dos afloramentos. O Membro II apresenta como limite inferior o Membro I e como limite superior um diastema plano de grande importância e expressão (figura 12). Este diastema relaciona-se geneticamente com as silicificações encontradas nesta zona, e cujo limite superior com ele coincide. É levantada a possibilidade de o Membro III ser uma formação totalmente independente, devido à grande importância deste diastema. O Membro III é considerado [54] como provável equivalente lateral da Formação de Grés e Argilas de Amor, descrita na região de Leiria. Esta formação foi considerada uma unidade aloestratigráfica (SLD – sequência limitada por discontinuidades) [56]. A Formação do Bom Sucesso foi considerada de idade Eocénica-Oligocénica estando separada por um hiato estratigráfico da Formação de Grés e Argilas de Amor datada, com vertebrados, do Miocénico médio [57].

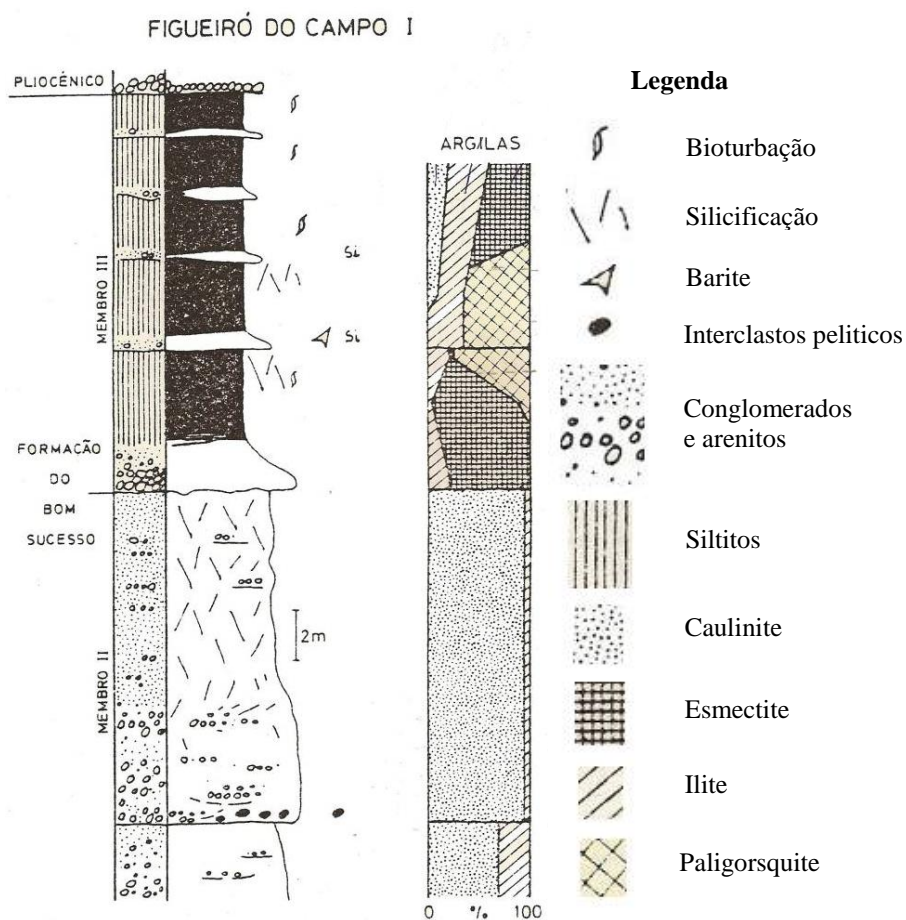


Figura 12 - Perfil de Figueiró do Campo segundo [54]. Neste perfil estão expostos os Membros II e III.



A paligorsquite ocorre exclusivamente no Membro III da formação (figura 12). Este facto encerra em si uma grande importância ao nível litoestratigráfico. Normalmente associada à esmectite e a horizontes silicificados, a paligorsquite pode atingir 90% da fracção <2µm.

Como já foi referido, o Membro III assenta sobre um importante diastema, do mesmo modo, o limite superior é fortemente irregular e corporiza um diastema erosivo por vezes intensamente ravinante de tal modo que por vezes destrói completamente o Membro III penetrando muitas vezes o Membro II. Este diastema corresponde igualmente, em certos casos, a uma discordância angular que pode ter cerca de 45° (estabelece a base dos depósitos do Pliocénico, figura 12).

Neste Membro (III) há um nítido predomínio de arenitos finos e de siltitos, sendo o carácter dos conglomerados vestigial, persistindo a coloração esverdeada e acinzentada, derivada da ocorrência de paligorsquite. Esta associação determina a persistência de sedimentos finos silto-argilosos de sequências de forte espessura (< 10m) e a abundância de esmectites e paligorsquite na fracção argilosa das litofácies. A evolução vertical traduz-se normalmente por uma sequência positiva, possuindo na base e em alguns locais, um episódio francamente conglomerático. Os litótipos definem sequências tipicamente fluviais, no topo das quais ocorrem, bem definidos, horizontes silicificados [54].

A paligorsquite torna-se praticamente dominante nos níveis superiores, estes, empobrecidos em caulinite e ilite. Assiste-se, portanto, ao aumento relativo de MgO para o tecto, aumento esse que tem a ver com enriquecimento em esmectite e paligorsquite.

No seio do Membro III, ocorre exclusivamente, silicificações em corpos lenticulares, cuja espessura não excede os 2 m. Estes corpos repetem-se verticalmente ao longo dos cerca de 15 m de espessura do Membro III. A silicificação confere à rocha inicial uma elevada compactação e um brilho vítreo, dando-lhe um aspecto de semelhante a um quartzito.

As condições de sedimentação do Membro III caracterizam-se por:

- i. Mecanismo de decantação na edificação dos depósitos;
- ii. Condições de quimismo alcalino conducente à saturação em determinados catiões ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Si^{4+}$ ). A estas condições terão estado ligadas precipitações pouco significativas e épocas sazonalmente secas bastante expressivas;
- iii. Escassez (?) do manto vegetal nas áreas de sedimentação e circundantes;
- iv. Fluides da drenagem claramente deficientes;
- v. Claro predomínio de ambientes geradores de litofácies pelíticas.



Estes aspectos são fortes indicadores para se poder admitir um ambiente sedimentar caracterizado por uma região palustre e/ou lacustre pouco profunda, de águas pouco movimentadas, e concentradas a ponto de se poder verificar a neoformação de argilas siliciosas e magnesianas (esmectite e paligorskite).

Estas características de débil drenagem podem ter resultado da fase final dum ciclo correspondente ao enchimento e à consequente proximidade do nível de base.

### **Areias, grés e argilas (P - Pliocénico)**

Imediatamente por cima da Formação de Amor (Membro III da Formação do Bom Sucesso [54]) encontra-se um complexo de areias, às vezes finas e amareladas, com estratificação entrecruzada, com seixos de grés argilosos e de argilas. Forma uma série de afloramentos que se estendem tanto a Norte com a Sul do rio Mondego. A Sul, os terrenos pliocénicos constituem vários afloramentos. Na área em estudo destacam-se os afloramentos entre Figueiró do Campo, Sanguinheira, Outeiro Redondo, Pouca Pena, Soure, Pinheiro, Paleão e Gasconho (figura 12) [55].

A nordeste de Vila Nova de Anços, o Pliocénico é constituído por arenitos argilosos grosseiros, acastanhados ou castanho-avermelhados, alternantes com delgadas camadas de seixos, uns bem rolados e outros não. Na parte inferior o depósito passa a arenito argiloso acastanhado ou amarelado, possivelmente Miocénico (?), sem seixos na parte inferior (figura 12) [55].

Na área de Soure, o Pliocénico é constituído por formações arenosas continentais, com intercalações de lignito (minas de Pinheiro e Alencarce) [55].



## 5. Materiais e Métodos

### 5.1 Amostragem

O trabalho de campo consistiu na identificação dos diferentes níveis estratigráficos, bem como na recolha de amostras representativas para posterior análise. No mapa da figura 13 encontram-se localizadas os locais de amostragem.

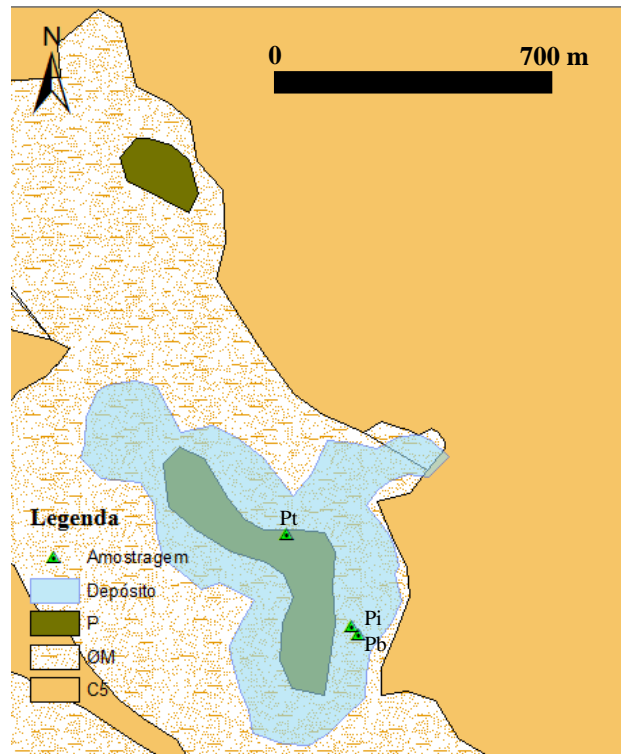


Figura 13 – Geologia da região envolvente do depósito de paligorsquite, com a localização das amostras. Adaptação da Carta geológica 1:50 000 da folha 19-C. C<sup>5</sup> corresponde à Formação de Areias e Argilas de Taveiro, ØM à Formação Argilo-gresosa e Conglomerática da Senhora do Bom-Sucesso e P ao Pliocénico. Nota: a litologia sobrejacente à cor azul (Depósito) corresponde ao Pliocénico.

Nas fotos seguintes (da foto 1 a 5) encontram-se os afloramentos onde foram recolhidas as amostras.

Na foto 1 destaca-se a diferença de cor do nível de base com o nível intermédio do afloramento da paligorsquite, apresentando este último uma tonalidade laranja, tendo o nível de base uma cor esverdeada.

Na foto 4 encontra-se o nível do topo do afloramento da paligorsquite, este em contacto com as areias do Pliocénico.



Foto 1 – Afloramento onde se recolheram as amostras de base (Pb) e intermédia (Pi) da coluna estratigráfica.



Foto 2 – Amostra Pb.



Foto 3 – Amostra Pi.



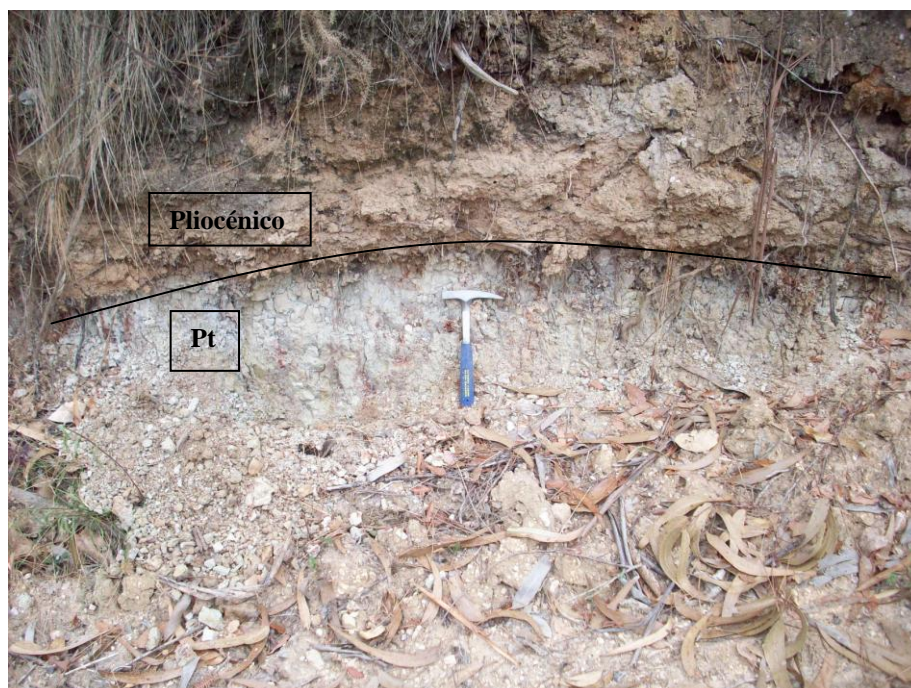


Foto 4 - Afloramento onde se recolheu a amostra do topo (Pt) da coluna estratigráfica. Contacto entre o Pliocénico.



Foto 5 – Amostra Pt.

A limitação de tempo para realizar a dissertação de mestrado obrigou a que se estudassem apenas três amostras, no entanto, considera-se que esta amostragem representa, numa fácies vertical, o depósito de paligorsquite.

Durante este trabalho foram tidos em conta trabalhos cartográficos já realizados do depósito, nomeadamente Pena dos Reis (1983) [54] e carta geológica 1:50 000 da folha 19-C,

Figueira da Foz [55]. No trabalho de campo baseámo-nos na carta topográfica 1:25 000 (folha 240, Montemor-o-Velho), bem como em imagem de satélite da aplicação Google Earth.

## 5.2 Trabalho laboratorial

O trabalho laboratorial teve como objetivo principal conhecer com mais pormenor a paligorsquite em termos granulométricos e mineralógicos, tendo-se realizado ensaios tecnológicos com vista à caracterização e à avaliação do seu potencial industrial. Todas as técnicas utilizadas estão de acordo com os protocolos adotados pelo Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

Foram estudadas três amostras, que correspondem a três níveis estratigráficos diferentes, uma correspondente ao nível inferior (Pb), uma outra ao nível intermédio (Pi) e finalmente uma amostra pertencente ao nível superior (Pt). As três amostras foram trabalhadas para obtenção das fracções granulométricas inferior a 63µm (fracção mais grosseira) e inferior a 2µm (fracção argilosa).

### 5.2.1 Separação granulométrica por peneiramento e sedimentação

Neste processo, foi necessário desagregar as amostras num desagregador mecânico em meio húmido, tendo em vista uma melhor peneiração. Para a obtenção da fracção <63µm recorreu-se a um peneiro ASTM (American Standards for Testing Materials), sendo que a crivagem foi feita por via húmida, tendo-se obtido duas fracções: uma fracção grosseira superior a 63 µm e outra fracção inferior a 63 µm. No final da crivagem as amostras foram secas numa estufa a 60°C, e posteriormente pesadas de modo a ser calculado o rendimento das duas fracções. O rendimento foi quantificado a partir de 100 gramas de amostra segundo a fórmula:

$$Re = \frac{P_f}{P_i} \times 100$$

onde Re representa o rendimento em percentagem; Pf o peso da fracção granulométrica seca (g); Pi o peso da toma inicial seca (g).

Para a obtenção da fracção inferior 2 µm (fracção argilosa) procedeu-se à separação por sedimentação em via húmida de acordo com a lei de Stokes, segundo a qual uma esfera caindo livremente sob a influência da gravidade através de um meio viscoso atinge uma velocidade constante. No entanto, a queda das partículas argilosas não obedece perfeitamente à Lei de Stokes porque as partículas não são esféricas, estas possuem cargas eléctricas e a queda não é perfeitamente livre.

Através da decantação de suspensões aquosas realizadas com a fracção inferior a 63 µm obteve-se a fracção inferior a 2 µm. O método de preparação consistiu em colocar entre 10 a 20 g

(1-2 % em peso/volume) de amostra da fracção inferior a 63  $\mu\text{m}$  numa proveta de 1000 ml pré marcada com uma altura de queda de 20 cm (uma marca aos 1000 ml e outra 20 cm abaixo) e posteriormente adicionou-se água destilada. Seguidamente agitou-se e verificou-se se a suspensão ficava estabilizada, caso contrário adicionava-se um desfloculante (hexametáfosfato de sódio). Considerando a densidade da amostra de 2,65  $\text{g}/\text{cm}^3$  (peso específico médio das partículas de argila), o tempo de sedimentação foi de cerca de 14 a 15 horas dependendo da temperatura ambiente. Após o tempo de sedimentação recolheu-se a fracção correspondente à marca dos 20 cm da proveta e colocou-se na estufa a 60 °C.

### **5.2.2 Análise de distribuição dimensional das partículas**

Uma vez realizadas as separações granulométricas procedeu-se às respectivas análises de distribuição dimensional das partículas. Para a análise das fracções inferior a 63 $\mu\text{m}$  e a 2  $\mu\text{m}$ , foi utilizado o método de análise por raio X recorrendo ao equipamento Sedigraph 5100 (Micromeritics). O procedimento é de execução rápida e precisa, permitindo utilizar pequenas quantidades de amostra, sendo que o tamanho das partículas é registado em função do diâmetro esférico equivalente.

### **5.2.3 Análise mineralógica por difração de raio-X**

Realizou-se a caracterização mineralógica das amostras através da leitura de difractogramas, obtidos pela análise de difração de raio X (DRX). Esta técnica é uma forma rápida e não destrutível de obter informações precisas e detalhadas em relação à identificação dos minerais presentes numa amostra. Baseia-se no facto de que a cada espécie mineral corresponder uma estrutura cristalina específica, podendo o perfil dos picos obtidos ser comparado com perfis de amostras já conhecidas, identificando deste modo os diferentes minerais. Para a identificação dos picos de difração consultou-se diversa bibliografia, sendo de destacar [58, 59].

#### **i. Análise de Agregados Não Orientados (ANO):**

Esta análise foi realizada para as amostras em pó das fracções <63 $\mu\text{m}$  e <2  $\mu\text{m}$  recorrendo a um difractómetro Philips X'Pert constituído por um gerador MPPC, um goniómetro PW 3050, um microprocessador PW 3040/60 com registo em impressora.

#### **ii. Análise de Agregados Orientados (AO):**

Devido ao hábito lamelar dos minerais argilosos, a análise mineralógica é mais favorável quando as amostras são preparadas como agregados orientados [58]. Por este motivo, foram preparadas lâminas sedimentadas da fracção <2  $\mu\text{m}$ . Foram efetuados, para cada amostra, três difractogramas: amostra normal (nat), submetida a etileno glicol (gly) e submetida a aquecimento a 500 °C. A saturação com etileno glicol ou glicerol permite distinguir os minerais argilosos expansivos dos não expansivos (por exemplo, ajuda na identificação da esmectite). O

aquecimento a 500 °C torna-se importante na distinção entre minerais que não suportam o aquecimento colapsando a sua estrutura, ao contrário de outros minerais cuja estrutura é pouco afetada [58-60].

Recorrendo aos difractogramas é possível fazer uma semi-quantificação dos minerais, procedendo à medição da área do pico (área de um triângulo, utilizando a meia base do triângulo), e dividindo esse valor pelo poder reflector do mineral correspondente. Foram usados os picos de maior intensidade de cada mineral para a semi-quantificação, ou seja, para a paligorskite o pico com  $d$  (Å) 10,5, para o quartzo o  $d$  (Å) 3,34, para a caulinite o  $d$  (Å) 7,15 e para a goethite e hematite o  $d$  (Å) 4,18 e 2,69, respectivamente.

#### **5.2.4 Análises químicas por espectrometria de fluorescência de raios X**

Foram efetuadas análises químicas às frações inferiores a 63  $\mu\text{m}$  e a 2  $\mu\text{m}$  com o intuito de complementar as análises obtidas por difração de raio X. Para tal recorreu-se à espectrometria de fluorescência de raio X (FRX) que é uma técnica simples, rápida e precisa que permite fazer uma análise multielementar (elementos químicos maiores, menores e traço) e de elementos químicos com número atómico superior a 9 ( $Z > 9$ ).

É um método, usado para obter informações qualitativas (identificação dos elementos químicos presentes numa amostra) e quantitativas (quantidade em % de peso de cada elemento químico presente numa amostra) da composição elementar de uma amostra. A partir desta técnica foram determinados os teores de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}\text{O}^{3-}$  total ( $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ),  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , a partir de discos prensados. O equipamento utilizado foi o *Philips Automatic Bead Machine "Per1'X3"*. Determina-se, como complemento, a perda ao rubro, tendo-se aquecido as amostras num cadinho a 1000°C.

#### **5.2.5 Medição do pH**

A determinação do pH foi realizada com recurso ao aparelho Crison-Hanna (HI 8014) calibrado com soluções padrão de valores de pH 4,0 e 7,2. A relação amostra/água foi de 1:2,5. A medição do pH tem como objectivo determinar o nível de alcalinidade da amostra em solução, facto importante na indústria, e também, tendo em vista o estudo de processos genéticos.

#### **5.2.6 Capacidade de troca catiónica e iões de troca**

Genericamente os minerais de argila apresentam carga eléctrica negativa, sendo que a maior parte das permutas iónicas envolvem catiões para neutralizar as cargas. Este ensaio - capacidade de troca catiónica (CTC) - é utilizado para determinar a quantidade de catiões que um mineral argiloso pode permutar e é expressa em miliequivalentes por 100g.



Os minerais argilosos possuem propriedades de troca de iões (catiões e aniões) fixados na superfície exterior dos seus cristalitos, situados nos espaços intercamadas e/ou poros estruturais, por outros existentes em soluções aquosas envolventes. Esta propriedade resulta do desequilíbrio das cargas elétricas dos minerais argilosos e pode influenciar fortemente determinadas propriedades físicas, químicas e tecnológicas [61].

O método utilizado consiste em saturar a amostra com uma solução de acetato de amónio 1N durante 24 horas de modo a que ocorra a permuta dos iões da amostra com o amónio. Após a saturação, o líquido sobrenadante é decantado. A amostra é então filtrada e lavada com álcool etílico para retirar o excesso de solução saturante (acetato de amónio), dando-se este processo por terminado quando o ião amónio livre não é detetado no filtrado pelo reagente de Nessler. Para a determinação da CTC, a amostra lavada e filtrada é destilada juntamente com óxido de magnésio, sendo adicionado ao destilado ácido bórico e um indicador como o verde de Bromocresol. Esta solução é então titulada com ácido clorídrico (0,1N) e, com base no volume consumido de ácido clorídrico na titulação e a quantidade de amostra utilizada, calcula-se a CTC em meq/100g de amostra a partir da fórmula:

$$CTC = X \times C_{HCl} \times \left(\frac{100}{m}\right)$$

onde, X é o volume de HCl consumido na titulação (ml);  $C_{HCl}$  é a concentração de HCl (0,1N); e m representa a massa da amostra tomada para análise (g).

### 5.2.7 Humidade relativa

Para quantificar a humidade relativa foi pesada uma quantidade conhecida de amostra proveniente do campo e posteriormente seca numa estufa a 60°C durante cerca de 24h. Após a secagem a amostra é novamente pesada, avaliando-se desse modo a humidade presente nesta.

### 5.2.8 Absorção de água e de óleo

Este ensaio seguiu a norma ISO 787/5-1980 [62] que consiste em pipetar água e/ou óleo de linhaça sobre uma quantidade conhecida de amostra (10g) até que esta adquira uma consistência plástica uniforme, sendo que este método depende da experiência do operador. Foi feita uma repetição deste ensaio para todas as amostras de modo a reduzir a margem de erro. Os resultados são expressos em mililitros de líquido por 100 g de amostra (ml/100g), e também em percentagem de peso, considerando para efeito a densidade do óleo de linhaça (0.93 g/ml). Também se realiza a avaliação da absorção com a utilização de água, tendo-se adoptado a mesma metodologia, e considerando a densidade de 1 g/ml.

Utilizou-se as amostras depois de secas a 60 °C e a 200 °C, sendo que a primeira temperatura retira apenas a água correspondente à humidade, e a segunda temperatura retira a água zeolítica [19], e portanto potencia a absorção.

### 5.2.9 Abrasividade Einlehner

Embora o ensaio de abrasividade não seja o mais relevante, tendo em conta as principais aplicações da paligorsquite, é um ensaio que apresenta um fator determinante quanto às aplicações para as indústrias do papel, das tintas, dos plásticos e da borracha, entre outros. Nestes tipos de aplicações existe a necessidade impreterível de controlar a abrasividade, em especial quando os processos de fabrico utilizam percentagens elevadas de minerais. É um ensaio que indica a presença de impurezas abrasivas, como é o caso do quartzo.

O teste da abrasividade foi efetuado em todas as amostras utilizando o método de abrasão Einlehner AT-1000, tendo-se recorrido a um abrasivímetro que funciona a 1800 rotações por minuto (rpm) em conformidade com as recomendações citadas por [63]. Foram selecionadas 174 000 revoluções que corresponderam a cerca de 96 min de duração do ensaio.

A abrasividade de uma amostra traduz-se pela capacidade desta desgastar, por fricção (perda de peso) e por unidade de área, um material de referência de dureza superior, traduzida na abrasão e no índice de abrasividade (IA), respetivamente. O índice de abrasividade é determinado a partir da seguinte expressão:

$$IA = \frac{P_{rf} - P_{ri}}{SA}$$

onde,  $P_{rf}$  representa o peso final da rede (g);  $P_{ri}$  é o peso inicial da rede (g); SA é a superfície de abrasão (305 mm<sup>2</sup>). Também se pode obter a abrasividade através, simplesmente da perda de peso da rede ( $P_{rf} - P_{ri}$ ).

### 5.2.10 Microscopia eletrónica de varrimento

A observação das partículas de paligorsquite fez parte integrante do trabalho laboratorial tendo-se recorrido, para o efeito, à Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV) tarefa realizada no CEMUP (Centro de Materiais da Universidade do Porto).

O exame MEV foi realizado utilizando o Microscópio Eletrónico de Varrimento ambiental, de alta resolução (*Schottky*), com Microanálise por Raios X e Análise de Padrões de Difracção de Electrões Retrodondidos (EDS): Quanta 400FEG ESEM / EDAX Genesis X4M.

Cada amostra foi dispersa em água na razão 1:1000 onde foi colocada uma gota de hexametáfosfato de sódio seguido de agitação no ultra-sons durante 25 segundos, para evitar a agregação das partículas. Posteriormente pipetou-se uma gota de amostra para uma superfície lisa de aço. As amostras foram revestidas com filme fino de Au/Pd, por pulverização catódica (*sputtering*), utilizando o equipamento *SPI Module Sputter Coater*.

### **5.2.11 Activação mediante tratamento ácido**

A activação ácida dos minerais argilosos tem como objectivo a optimização e melhoramento de determinadas propriedades físico-químicas (nomeadamente estruturais e de superfície), tendo em vista um aumento das potencialidades industriais através do aumento da superfície específica, consequente aumento da capacidade de absorção e aumento nível de pureza.

Com o ataque ácido, os sais solúveis são dissolvidos parcialmente, resultando geralmente numa redução dos teores de ferro e de alumínio. Os iões de sódio e de potássio se fizerem parte da estrutura do mineral não entram em solução. O ião cálcio solubiliza-se total ou parcialmente, enquanto o ião magnésio permanece quase que integral.

A argila tratada com ácidos adquire poder descorante, logo, o ácido não somente remove certas quantidades de sais, mas age também de modo a melhorar as propriedades descorantes [26].

Todas as amostras (fracções <63  $\mu\text{m}$  e <2  $\mu\text{m}$ ) foram sujeitas a um ataque ácido com HCl com duas concentrações crescentes, 1N e 5N nas mesmas condições de temperatura e tempo de ataque. Posteriormente foi estudado a sua composição mineralógica, capacidade de absorção e alterações estruturais através da visualização em MEV.

Para o efeito pesaram-se 15 g de cada amostra e adicionou-se 75 ml de solução HCl a 1N e 5N, de modo a obter uma razão amostra/ácido de 1 para 5, mantendo em ebulição o ácido (a uma temperatura constante) com refluxo durante 1 hora. Posteriormente, as amostras foram sujeitas a um refluxo durante mais uma hora mas sem aquecimento.

As soluções resultantes foram sujeitas a lavagens sucessivas com água destilada utilizando como recurso a centrífuga durante 10 minutos a 3000 rpm, até se obter um pH das soluções na ordem de 6,00. Posteriormente, as amostras foram secas na estufa a 60°C e finalmente pesadas (após arrefecimento no excicador).

Na tabela 12 (na pagina seguinte) encontra-se indicada uma síntese dos métodos utilizados assim como os objectivos de cada um dos ensaios realizados.

Tabela 12 – Síntese dos métodos utilizados e objectivos.

Método		Fracção	Objectivo
Separação granulométrica	Peneiramento por via húmida		Separação da fracção > e < a 63 µm. Obtenção da fracção < a 2µm.
	Decantação segundo a lei de Stokes		
Análise de distribuição dimensional de partículas	Sedigraph	<63 µm	Obtenção da curva granulométrica. Obtenção do tamanho médio das partículas e também da moda.
DRX	Equipamento utilizado foi o difractómetro Philips X'Pert	Amostra total <63 µm	Identificação mineralógica.
	Análise de Agregados Não Orientados (ANO) Análise de Agregados Orientados (AO)	<2 µm	
FRX	Equipamento utilizado foi o Philips Automatic Bead Machine “Perl’X3”	<63 µm <2 µm	Obtenção qualitativa e quantitativa dos diferentes óxidos.
pH	Aparelho Crison-Hanna (HI 8014). A relação amostra/água foi de 1:2,5.	<63 µm <2 µm	Medição do pH.
CTC	Método consiste em saturar a amostra com uma solução de acetato de amónio	<63 µm <2 µm	Quantificar a capacidade de troca catiónica (capacidade de adsorção).
Humidade	Secagem a 60 °C durante 24h	Amostra total	Medição da humidade à temperatura ambiente.
Absorção de óleo e água	Norma ISO 787/5-1980 Secagem a 60 e 200 °C	<63 µm <2 µm	Medição da capacidade de absorção.
Abrasividade Einlehner	Método de abrasão Einlehner AT-1000	<63 µm <2 µm	Quantificar a abrasividade.
MEV	Microscópio Eletrónico de Varrimento ambiental de alta resolução ( <i>Schottky</i> )	<63 µm <2 µm	Observar o hábito das partículas. Medir a largura e comprimento de algumas partículas.
Activação mediante tratamento ácido	Ataque ácido com HCl com concentrações de 1N e 5N	<63 µm <2 µm	Aumento da superfície específica; Aumento da capacidade de absorção; Aumento nível de pureza.

## 6. Resultados

### 6.1 Rendimento das fracções granulométricas

Durante a fase de peneiração foi avaliado o rendimento das fracções superior e inferior a 63  $\mu\text{m}$ , cujos resultados se encontram representados na figura 14.

As amostras Pi e Pb apresentam valores de rendimento semelhantes, sendo a fracção inferior a 63  $\mu\text{m}$  dominante (79%) em relação à fracção superior a 63  $\mu\text{m}$  (20%) que é caracterizada por grãos de quartzo com tonalidade avermelhada.

Na amostra Pt os resultados são diferentes, a fracção superior a 63  $\mu\text{m}$  apresenta o dobro do valor percentual das amostras Pi e Pb, porém, a fracção inferior a 63  $\mu\text{m}$  volta a ser predominante. Aquela amostra (Pt) apresenta também perdas maiores (2% em relação aos 1% das amostras Pi e Pb), estando estas diferenças relacionadas, provavelmente, com a dificuldade em peneirar a amostra (Pt) devido à sua elevada compacidade. Deste modo, os valores apresentados para esta amostra, na fracção superior a 63  $\mu\text{m}$ , poderão estar ligeiramente inflacionados.

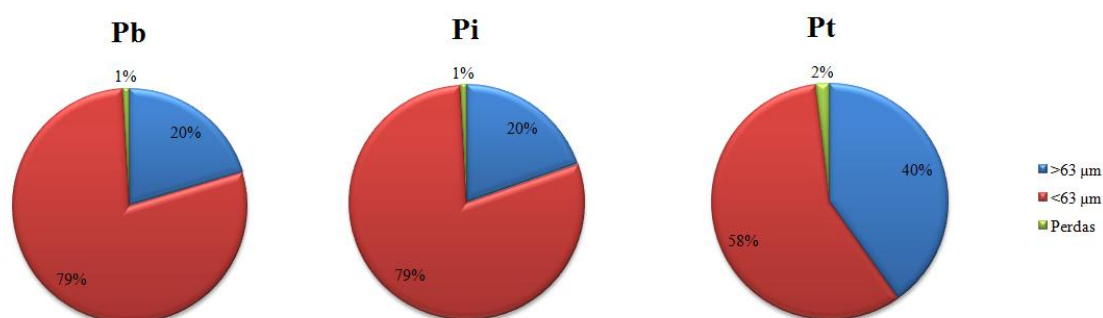


Figura 14 - Rendimento das amostras Pi, Pb e Pt.

### 6.2 Análise da distribuição dimensional das partículas

Na figura 15 encontram-se representadas as curvas de distribuição dimensional das partículas correspondente às três amostras estudadas e para a fracção granulométrica <63  $\mu\text{m}$ .

As curvas mostram que as amostras são muito finas e possuem uma distribuição muito aberta. As curvas granulométricas das amostras Pi e Pt são muito semelhantes, ao contrário da amostra Pb que apresenta uma curva mais apertada (figura 15) o que revela uma menor heterogeneidade. De facto, na fracção abaixo de 1  $\mu\text{m}$ , a amostra Pb apresenta uma percentagem de partículas de apenas 36% enquanto nas restantes duas a percentagem é superior a 60%.

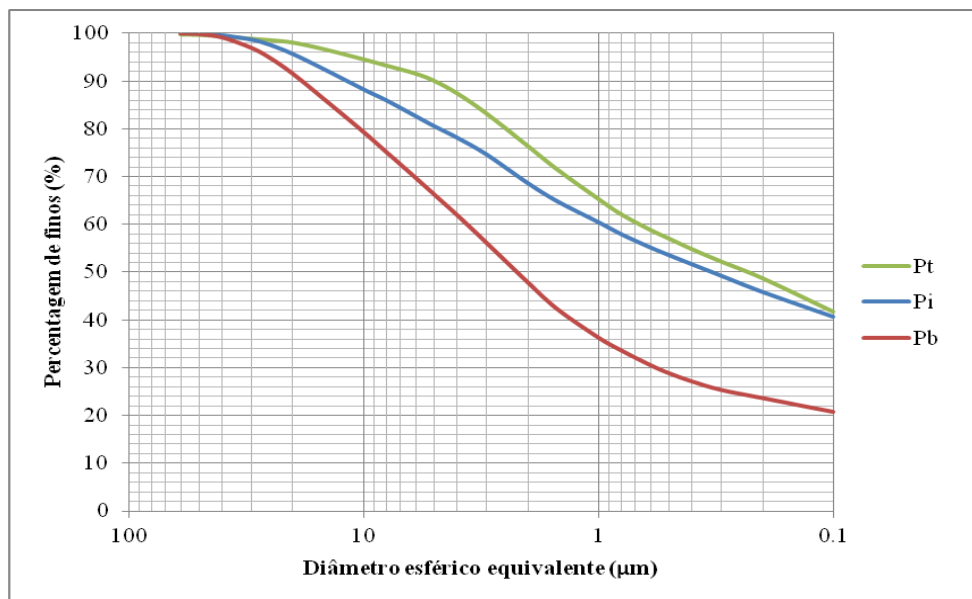


Figura 15 – Curvas de distribuição dimensional das partículas <63μm.

Segundo as curvas de distribuição dimensional (figura 15) é possível interpretar que o rendimento para a fracção <2 μm é de 47,9 %, 68,6% e 76,4%, para as amostras Pb, Pi e Pt, respectivamente.

Na tabela 13 encontra-se indicado a dimensão média e a moda das partículas obtido na análise da distribuição dimensional das partículas da fracção <63 μm, recorrendo ao Sedigraph 5100.

Verifica-se que tanto a média como a moda apresentam uma tendência decrescente da amostra de base para a amostra do topo, evidenciando deste modo a maior dimensão que as partículas da amostra da base apresenta em relação à amostra do topo.

Tabela 13 - Dimensão média e a moda das partículas.

	Média (μm)	Moda (μm)
<b>Pt &lt;63 μm</b>	0,23	1,91
<b>Pi &lt;63 μm</b>	0,33	2,35
<b>Pb &lt;63 μm</b>	2,22	2,23

### 6.3 Análise mineralógica por difração de raio-X

Foi efectuada análise por DRX às amostras totais, à fracção <63 μm e <2 μm.

De referir que os resultados das análises à amostra total foram idênticos aos obtidos nas fracções <63 μm.

### 6.3.1 Análise de Agregados Não Orientados (ANO):

Na figura 16 encontra-se representado os difractogramas das seis amostras estudadas, nas fracções <63  $\mu\text{m}$  e <2  $\mu\text{m}$ .

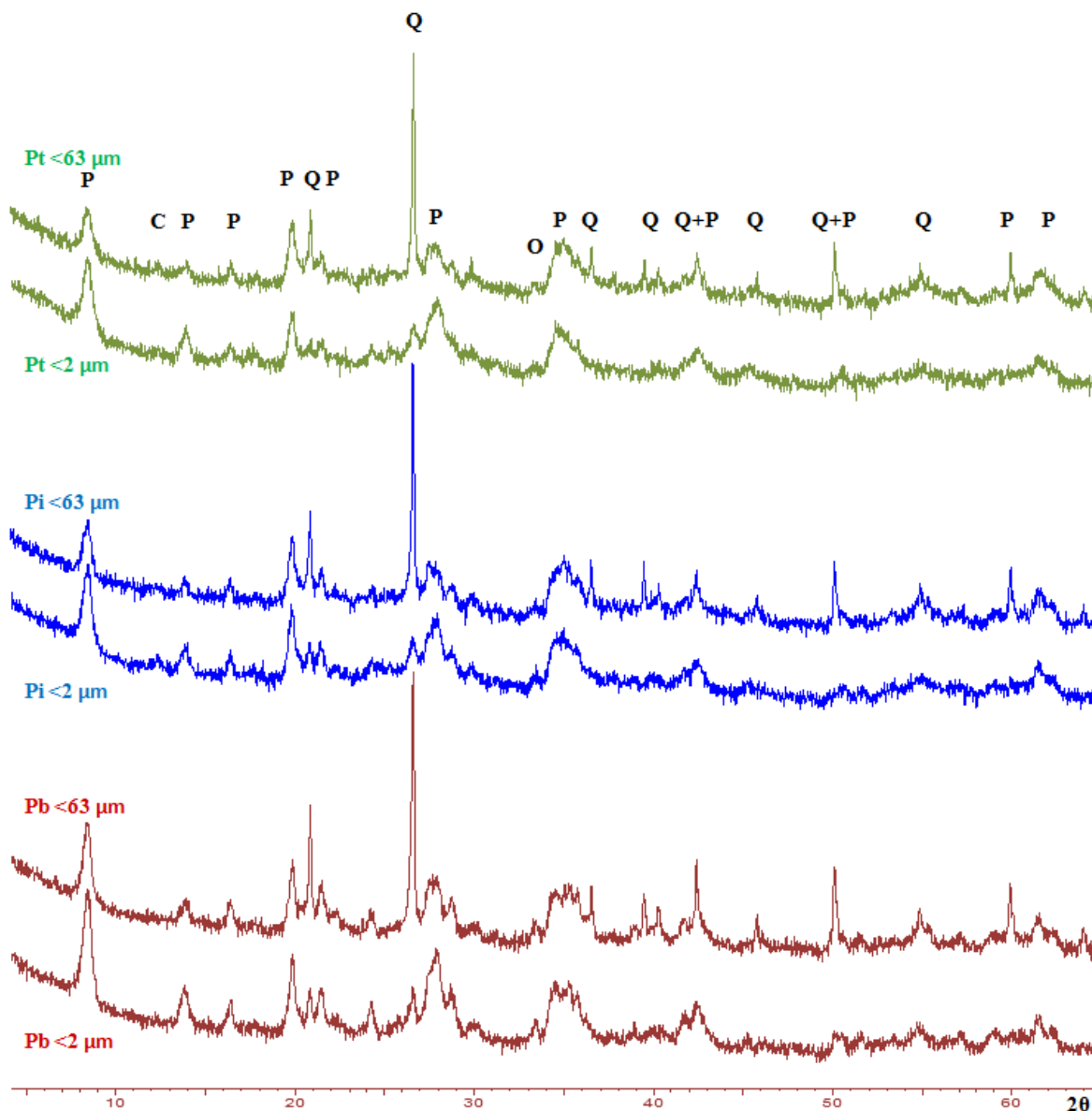


Figura 16 – Difractogramas de ANO das amostras nas fracções <63  $\mu\text{m}$  e <2  $\mu\text{m}$ , em que P representa a paligorsquite, Q o quartzo, C a caulinite e O os óxidos de ferro (hematite e goethite).

Os resultados obtidos revelam uma clara predominância de paligorsquite e de quartzo, sendo esta ultima a impureza dominante.

Tendo em conta a semi quantificação, indicada na tabela 14, é possível concluir que em todas as amostras se verifica uma diminuição do teor em quartzo e um aumento do teor em paligorsquite da fracção <63  $\mu\text{m}$  para a <2  $\mu\text{m}$ . Os óxidos de ferro, representados pela hematite e goethite, apresentam-se em pequenas quantidades.

Tabela 14 – Semi quantificação dos minerais existentes nas amostras, em percentagem.

	<b>Paligorsquite</b> (%)	<b>Quartzo</b> (%)	<b>Óxidos de ferro</b> (%)	<b>Caulinite</b> (%)
<b>Pt &lt;63 µm</b>	61	34	5	*
<b>Pt &lt;2 µm</b>	89	8	3	*
<b>Pi &lt;63 µm</b>	63	31	6	*
<b>Pi &lt;2 µm</b>	89	7	4	3
<b>Pb &lt;63 µm</b>	70	26	4	nd
<b>Pb &lt;2 µm</b>	93	4	3	nd

\* - quantidades pequenas detectadas não susceptíveis de quantificação.

nd - não detetado.

Quer os difractogramas das amostras não orientadas (ANO) quer os das amostras orientadas (AO) não exibem os picos correspondentes à esmectite ou à sepiolite.

### 6.3.2 Análise de Agregados Orientados (AO):

Nas figuras 17, 18 e 19 encontram-se representados os difractogramas das amostras no seu estado natural (nat), submetidas a etileno glicol (gly) e sujeitas a aquecimento a 500 °C, respectivamente.

Os difractogramas correspondentes às três amostras são muito semelhantes sendo de destacar a reflexão da paligorsquite, no entanto nas amostras Pi e Pt identifica-se a presença de caulinite, esta, ausente na amostra Pb.

Na tabela 14 encontram-se indicados os teores, em percentagem, de paligorsquite e caulinite das amostras. A caulinite é vestigial, sendo a paligorsquite o mineral de argila predominante.

É importante destacar a ausência de esmectite nos difractogramas analisados, (este assunto será abordado mais à frente no capítulo 9) facto importante na análise do modelo genético da paligorsquite.



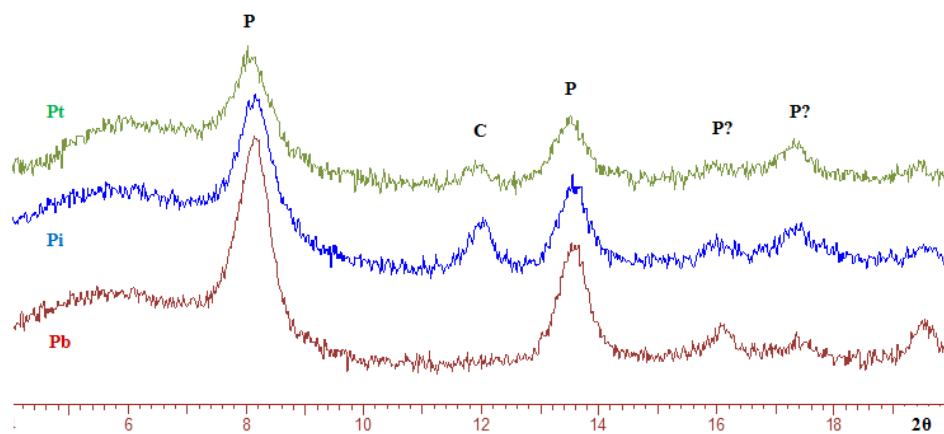


Figura 17 - Difractogramas de AO no seu estado natural, em que P representa a paligorsquite e C a caulinite.

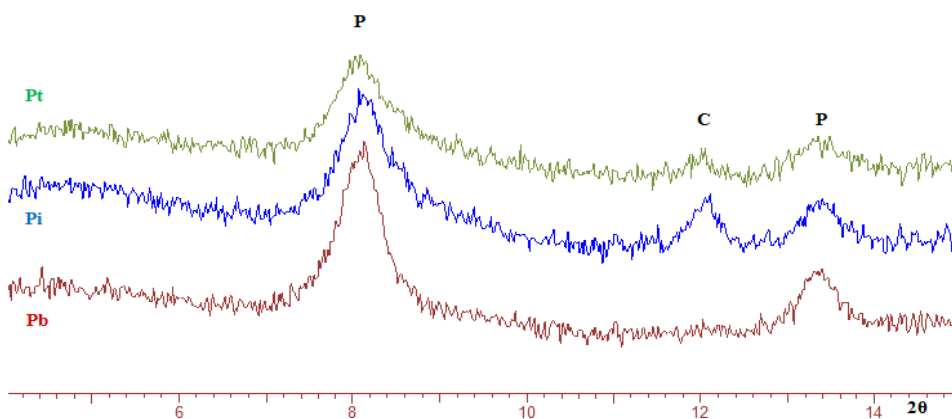


Figura 18 - Difractogramas de AO submetida a etileno glicol, em que P representa a paligorsquite e C a caulinite.

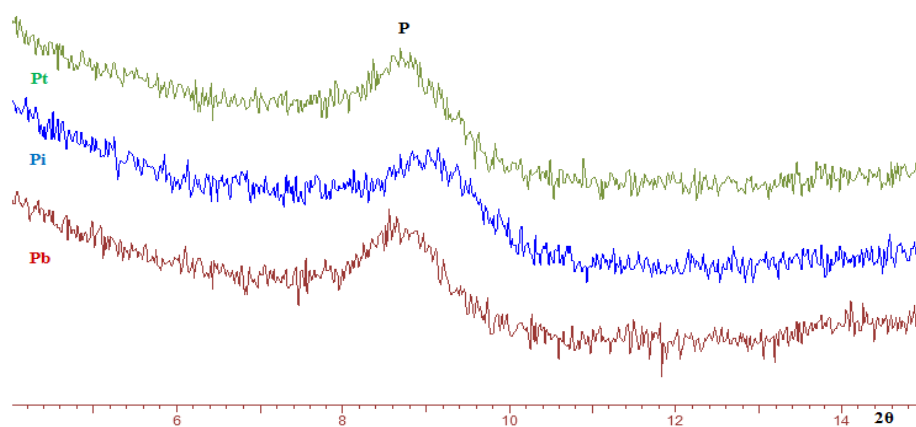


Figura 19 - Difractogramas de AO submetida a aquecimento a 500 °C, em que P representa a paligorsquite.

## 6.4 Análises químicas por espectrometria de fluorescência de raios X

Na tabela 15 encontram-se indicados os resultados obtidos por espectrometria de fluorescência de raios X, dos elementos maiores correspondentes às três amostras e, para cada uma, às duas fracções granulométricas (<63  $\mu\text{m}$  e <2  $\mu\text{m}$ ).

Tabela 15 – Resultados das análises químicas dos elementos maiores em percentagem de óxidos (dados em %).

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe Total	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Perda ao rubro	Total
<b>Pt &lt;63 <math>\mu\text{m}</math></b>	60,34	0,80	16,26	5,88	5,22	0,20	0,09	1,77	0,05	0,07	9,22	99,90
<b>Pt &lt;2 <math>\mu\text{m}</math></b>	57,45	0,68	16,63	6,57	5,14	0,48	0,32	1,83	0,05	0,17	10,33	99,65
<b>Pi &lt;63 <math>\mu\text{m}</math></b>	64,11	0,65	15,29	4,43	5,16	0,25	0,15	1,70	0,04	0,13	7,92	99,83
<b>Pi &lt;2 <math>\mu\text{m}</math></b>	58,43	0,37	16,45	5,53	5,80	0,33	0,18	1,60	0,04	0,09	10,96	99,78
<b>Pb &lt;63 <math>\mu\text{m}</math></b>	68,77	0,54	10,91	3,61	6,42	0,17	0,07	0,59	0,02	0,02	8,80	99,92
<b>Pb &lt;2 <math>\mu\text{m}</math></b>	62,69	0,37	12,98	4,94	7,56	0,30	0,24	0,67	0,02	0,11	9,97	99,85

Os teores de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO e Fe total são os de maior destaque. É importante salientar a diminuição dos teores em SiO<sub>2</sub>, e o aumento dos teores em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe total e MgO (exceptuando os teores de MgO da amostra Pt) da fracção <63  $\mu\text{m}$  para a <2  $\mu\text{m}$ , o que indica uma diminuição do teor em quartzo e um aumento da paligorskite.

Por outro lado verifica-se que da base para o topo da coluna estratigráfica os teores de Fe total têm tendência para aumentar e o mesmo acontece com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, CaO, Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O. A SiO<sub>2</sub> e o MgO mostram uma tendência oposta, isto é, há uma diminuição à medida que se sobe na coluna estratigráfica, que está relacionada com o aumento do teor em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Na tabela 16 encontram-se indicadas as razões entre os elementos Si, Al e Mg.

Tabela 16 – Razões Si/Al, Al/Mg e Si/Mg.

	Si/Al	Si/Mg	Al/Mg
<b>Pt&lt;63 <math>\mu\text{m}</math></b>	3,71	11,55	3,11
<b>Pt&lt;2 <math>\mu\text{m}</math></b>	3,45	11,17	3,23
<b>Pi &lt;63 <math>\mu\text{m}</math></b>	4,19	12,43	2,97
<b>Pi &lt;2 <math>\mu\text{m}</math></b>	3,55	10,08	2,84
<b>Pb &lt;63 <math>\mu\text{m}</math></b>	6,30	10,71	1,70
<b>Pb &lt;2 <math>\mu\text{m}</math></b>	4,83	8,29	1,72

As razões observadas na tabela 16 vêm corroborar alguns factos observados nos resultados das análises químicas dos elementos maiores. As relações Si/Al e Si/Mg diminuem das fracções <63 µm para as <2 µm, devido à diminuição de sílica da fracção <63 µm para a fracção <2 µm, sendo esta última mais rica em Al e Mg devido à paligorsquite. Verifica-se também um aumento de Al em relação ao Mg (a razão Al/Mg aumenta) da base para o topo, o que indica que o Al poderá estar a substituir o Mg na estrutura (nomeadamente nas camadas octaédricas) da paligorsquite.

Atendendo a que a amostra com maior teor em paligorsquite possui 4% de quartzo e 3% de óxidos de ferro (obtidos por DRX, tabela 14), optou-se por não efectuar o cálculo da fórmula estrutural da paligorsquite, visto não estarmos na presença de uma única fase mineral.

## 6.5 pH

Os valores de pH encontram-se indicados na tabela 17. Devido ao facto do ambiente genético da paligorsquite corresponder a um pH com tendência básica, esperava-se que os valores fossem mais elevados.

Tabela 17 - Valores de pH.

	<b>Fracção granulométrica</b>	
	<b>&lt;63µm</b>	<b>&lt;2µm</b>
<b>Pt</b>	6,04	6,81
<b>Pi</b>	6,68	6,72
<b>Pb</b>	7,08	6,90

Tendo em conta os dados obtidos verifica-se que o pH encontra-se próximo da neutralidade (pH≈7) e que a tendência é aumentar o valor do pH da fracção <63 µm para a <2µm, o que é espectável derivado à diminuição de impurezas (essencialmente quartzo, que possui características ácidas) e completado pelo aumento da fracção argilosa, que possui características básicas.

Verifica-se também que a amostra da base (Pb) apresenta um valor de pH superior ao das restantes amostras o que reflete um teor mais elevado em paligorsquite. À medida que se sobe na coluna estratigráfica (Pb → Pi → Pt) verifica-se uma diminuição do pH na fracção <63 µm enquanto na fracção <2 µm, os valores mantêm-se praticamente constantes.

## 6.6 Capacidade de troca catiónica e iões de troca

A CTC da paligorsquite descrita encontra-se num intervalo entre 10 e 60 meq/100g ([1, 6]), no entanto, a maior parte das vezes varia entre 30 a 40 meq/100g, portanto apresenta uma CTC relativamente baixa comparativamente ao de outras argilas (nomeadamente a

montmorilonite). Os iões de troca mais comuns são o Na, K, Ca e também Mg. A CTC das argilas fibrosas é devida a substituição de  $R^{3+}$  por  $Si^{4+}$  e possível preenchimento parcial das posições octaédricas resultando num défice de carga na estrutura. Importa também realçar que não são apenas os catiões em solução aquosa que podem ser fixados na estrutura dos minerais de argila (tanto à superfície como em posições interiores da estrutura cristalina), mas também moléculas orgânicas. Estas podem ser atraídas como espécimes absorvidos e adsorvidos, o que torna estas argilas bons veículos para o transporte de moléculas orgânicas. Este tipo de propriedade é muito importante para as aplicações ambientais e na agricultura.

Os resultados do ensaio de CTC encontram-se indicados na tabela 18.

Tabela 18 – Resultados da capacidade de troca catiónica.

	CTC (meq/100g)
<b>Pt &lt;63µm</b>	10,2
<b>Pt &lt;2µm</b>	11,2
<b>Pi &lt;63µm</b>	7,6
<b>Pi &lt;2µm</b>	10,4
<b>Pb &lt;63µm</b>	7,6
<b>Pb &lt;2µm</b>	7,2

À medida que se sobe na escala estratigráfica os valores de CTC aumentam. É importante destacar a baixa capacidade de troca catiónica que as amostras apresentam.

A amostra Pt é a que apresenta maior CTC ao contrário da amostra Pb que apresenta menores valores de CTC.

A CTC aumenta com a diminuição da granulometria, com excepção da amostra Pb que diminui embora que pouco, este aumento deve-se ao facto de ocorrer um aumento do teor em paligorskite, em detrimento da diminuição de impurezas (quartzo e óxidos de ferro) da fracção <63 µm para a <2 µm.

Na tabela 19 estão indicados os resultados da absorção atómica, relativos aos iões Ca, Na, Mg e K. Os iões Ca e Mg apresentam valores muito próximos, sendo o Ca o que revela maior expressão, o ião K é o que apresenta menor expressão, relativamente ao ião Na, para as amostras Pi <63 µm e <2 µm, apresenta valores anómalos.

Para os iões Ca, Mg e K, os valores obtidos na fracção <63 µm são sempre inferiores aos da fracção <2 µm, sendo portanto de concluir que as fracções mais finas apresentam mais iões de troca.

Tabela 19 – Resultados de iões de troca.

	mg/l			
	Ca	Na	Mg	K
<b>Pt &lt;63 <math>\mu\text{m}</math></b>	48,7	25,6	56,5	3,6
<b>Pt &lt;2 <math>\mu\text{m}</math></b>	101,7	39,0	65,7	4,3
<b>Pi &lt;63 <math>\mu\text{m}</math></b>	46,8	386,0	40,4	2,3
<b>Pi &lt;2 <math>\mu\text{m}</math></b>	80,7	180,2	47,1	2,9
<b>Pb &lt;63 <math>\mu\text{m}</math></b>	42,1	58,1	26,2	0,6
<b>Pb &lt;2 <math>\mu\text{m}</math></b>	50,2	23,5	34,8	1,0

## 6.7 Humidade relativa

Este ensaio tem como finalidade quantificar a humidade presente nas amostras, ou seja, quantificar a capacidade que cada amostra tem para absorver água. Os resultados obtidos encontram-se representados na tabela 20. Os dados revelam que as amostras possuem teores elevados de humidade relativa, fruto da elevada capacidade de absorção que é uma característica típica da paligorsquite.

Tabela 20 – Dados da humidade relativa.

	Humidade relativa (%)
<b>Pt</b>	9,21
<b>Pi</b>	12,45
<b>Pb</b>	15,08

Como é possível observar na tabela 20, os teores de humidade relativa variam, em percentagem entre 9 % e 15 %, sendo que a amostra Pb é a que apresenta teores mais elevados e a Pt teores mais baixos. Curiosamente, da base para o topo, os teores de humidade diminuem o que pode traduzir uma redução do teor de paligorsquite à medida que se sobe estratigraficamente no depósito.

## 6.8 Absorção de água e de óleo

Os resultados obtidos nos ensaios de absorção representados em mililitros por 100 g, e também em percentagem de peso, encontram-se indicados na tabela 21.

Constata-se que a capacidade de absorção de água é superior à do óleo, aspecto que se encontra ligado às diferentes características físicas entre a água e o óleo de linhaça.

Verifica-se também que ocorre uma maior capacidade de absorção, tanto de água como de óleo, na fracção <2  $\mu\text{m}$  devido ao facto desta apresentar maior teor em paligorsquite e menor teor de quartzo.

Tabela 21 – Resultados de ensaios de absorção de óleo de linhaça e água.

		Óleo de linhaça (ml/100g)	Óleo de linhaça (% peso)	Água (ml/100g)	Água (% peso)
60 °C	Pt <63 µm	74	69	80	80
	Pt <2 µm	89	83	131	131
	Pi <63 µm	65	60	75	75
	Pi <2 µm	89	83	130	130
	Pb <63 µm	76	71	84	84
	Pb <2 µm	108	100	134	134
200 °C	Pt <63 µm	78	73	82	82
	Pt <2 µm	104	97	140	140
	Pi <63 µm	78	73	80	80
	Pi <2 µm	102	95	140	140
	Pb <63 µm	80	74	86	86
	Pb <2 µm	120	112	146	146

Comparando as três amostras (Pb, Pi e Pt) verifica-se que a amostra Pb apresenta maior capacidade de absorção, quer de óleo quer de água do que as amostras Pi e Pt, o que indica uma maior pureza (maior teor em paligorsquite e menor teor em quartzo) do nível onde foi recolhida esta amostra (Pb).

As amostras secas a 200 °C apresentam maior capacidade de absorção que as amostras secas a 60 °C, o que está relacionado com a evaporação da água zeolítica nas amostras secas a 200 °C [19].

## 6.9 Abrasividade Einlehner

Os resultados de abrasividade estão representados na tabela 22, encontrando-se na forma de índice da perda de peso por unidade de superfície em g/m<sup>2</sup> (VWB) e em diferença de peso em miligramas da rede utilizada no ensaio.

Tabela 22 - Resultados do ensaio de abrasividade.

	VWB (g/m <sup>2</sup> )	Abrasividade (mg)
Pt <63 µm	253,8	77,4
Pt <2 µm	3,93	1,2
Pi <63 µm	262,3	80
Pi <2 µm	5,25	1,6
Pb <63 µm	223,3	68,1
Pb <2 µm	6,23	1,9

Tendo em conta os resultados obtidos verifica-se que a amostra mais abrasiva é a Pi e a amostra Pb é a que apresenta menor abrasividade. Sendo esta mesma amostra (Pb) a que

apresenta menor teor de quartzo (em percentagem; tabela 14), e tendo em conta que o quartzo é o principal constituinte abrasivo nas amostras, explica o facto de esta (amostra Pb) apresentar menor abrasividade.

As amostras mais grosseiras (fracção  $<63\ \mu\text{m}$ ) ostentam maior poder abrasivo do que a fracção fina ( $<2\ \mu\text{m}$ ), o que está relacionado com o aumento do teor de paligorsquite e diminuição do teor de quartzo da fracção  $<63\ \mu\text{m}$  para a  $<2\ \mu\text{m}$ .

## **6.10 Microscopia eletrónica de varrimento**

As amostras foram analisadas à microscopia com o objectivo de visualização das partículas de paligorsquite. Na figura 20 encontram-se indicadas as imagens obtidas por MEV, onde é possível identificar o hábito fibroso da paligorsquite.

É possível observar e identificar na imagem A (da figura 20), alguns aglomerados e partículas fibrosas. Estes aglomerados são comuns e devem-se ao facto das partículas possuírem elevada capacidade de absorção, o que faz com que as partículas individualizadas se agreguem.

Observa-se também algumas, embora que poucas, partículas com cariz lamelar hexagonal, como acontece com a amostra Pi, correspondente à imagem B da figura 20. Estas partículas correspondem a caulinite.

Em todas as amostras foram também observadas partículas de forma globular irregular; trata-se, provavelmente, de partículas de quartzo.

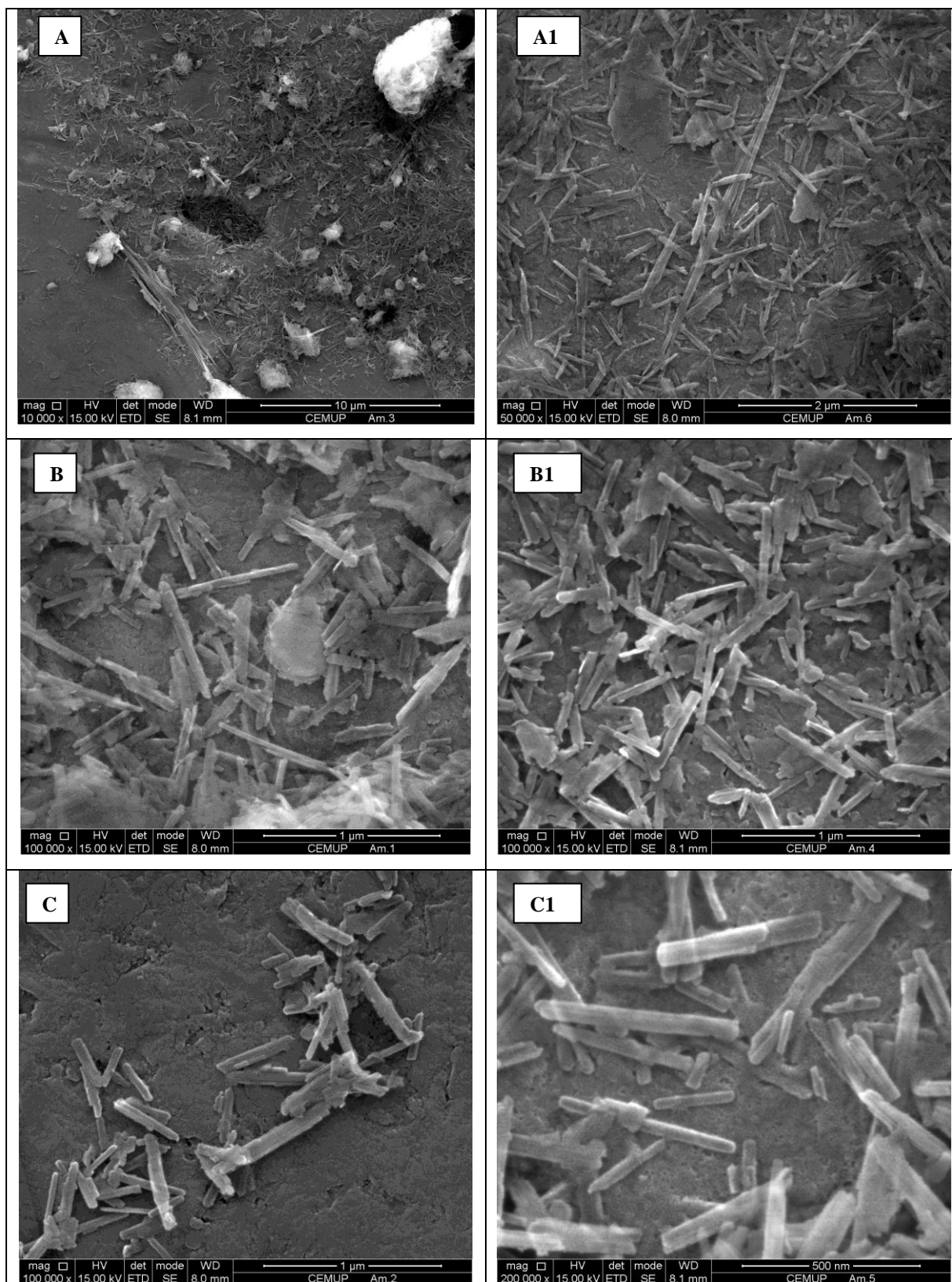


Figura 20 - Fotografias retiradas em MEV, onde se torna evidente o hábito fibroso das partículas. A imagem A e a A1 correspondem as amostras Pt <63  $\mu$ m e Pt <2  $\mu$ m, a B e a B1 correspondem as amostras Pi <63  $\mu$ m e Pi <2  $\mu$ m, e a C e a C1 correspondem as amostras Pb <63  $\mu$ m e Pb <2  $\mu$ m, respectivamente.



Foram também efectuadas algumas medições, quer de comprimento, quer de largura das partículas, a partir das imagens obtidas do MEV. No total foram analisadas 46 partículas para a medição do comprimento e 31 partículas para a medição da largura. Tendo em conta as medições feitas, o comprimento médio das fibras é de cerca de 0,69  $\mu\text{m}$ , e da largura é de cerca de 0,03  $\mu\text{m}$ .

O valor do comprimento poderá estar afectado devido ao facto das amostras terem sido alvo de desagregação no moinho de argolas, o que provoca quebra das partículas, reduzindo assim o seu tamanho.

## 6.11 Activação mediante tratamento ácido

### 6.11.1 Avaliação do peso

Nas figuras 21 e 22 encontram-se indicados os resultados das perdas de peso devido ao ataque ácido. A variação da perda de peso é de 8 % a 12 % das amostras tratadas com solução de HCl a concentração de 1N e de 16 % a 25 % para uma concentração de 5N.

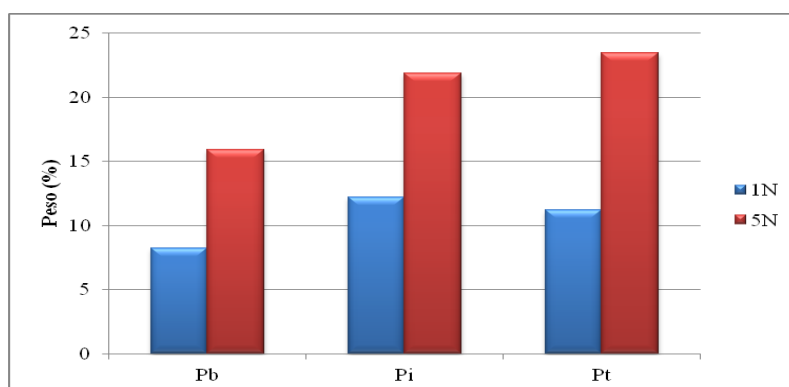


Figura 21 - Perdas de peso (%) das fracções inferiores a 63  $\mu\text{m}$ .

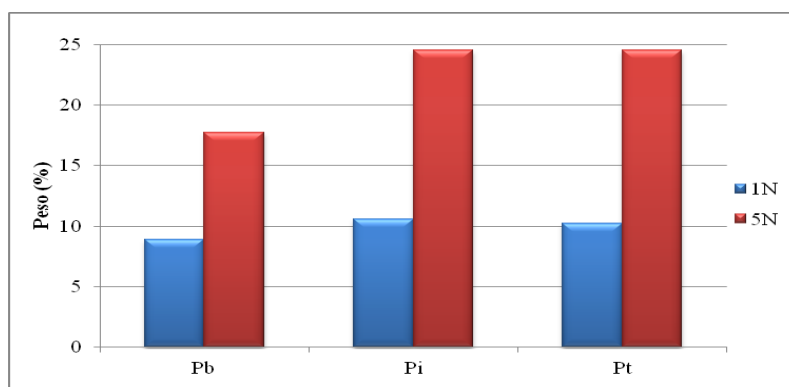


Figura 22 - Perdas de peso (%) das fracções inferiores a 2  $\mu\text{m}$ .

A amostra Pb foi a que apresentou menores percentagens de perdas (figuras 23 e 24), ou seja, foi a amostra que reagiu menos ao ataque ácido, estando este facto relacionado, provavelmente, com o teor em Fe presente nas amostras.

O ataque com HCl a 5N mostrou-se mais eficaz do que o ataque a 1N, sendo reflexo disso mesmo, as perdas ocorridas e também a mudança de cor que as amostras apresentam antes e após o tratamento. As amostras ficam mais brancas perdendo a cor alaranjada resultante dos óxidos de ferro que são, aparentemente removidos após o ataque (figura 23).



Figura 23 – Resultado da mudança de cor após o ataque ácido.

Tendo em conta os dados da figura 24, é possível concluir que existe uma tendência positiva entre os teores de Fe total e as perdas, ou seja, quanto maior o teor em Fe total, maior a perda. Este facto leva-nos a crer que o ataque ácido remove algum Fe (nomeadamente óxidos de ferro) presente na amostra, o que explicaria o motivo para a amostra Pb (que apresenta menores teores de Fe total) ter menor percentagem em perdas do que as restantes amostras.

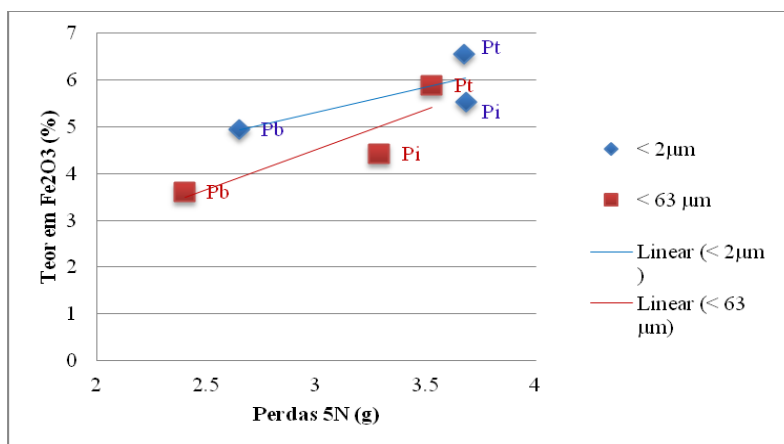


Figura 24 - Correlação entre o teor em Fe total (%) e as perdas de peso (g).

### 6.11.2 Análise mineralógica por difracção de raio X

Nas figuras 25 e 26 encontra-se representado os difractogramas das amostras que foram submetidas a tratamento ácido nas fracções <63 µm e a <2 µm. Não se observaram alterações mineralógicas relativamente às amostras não activadas.

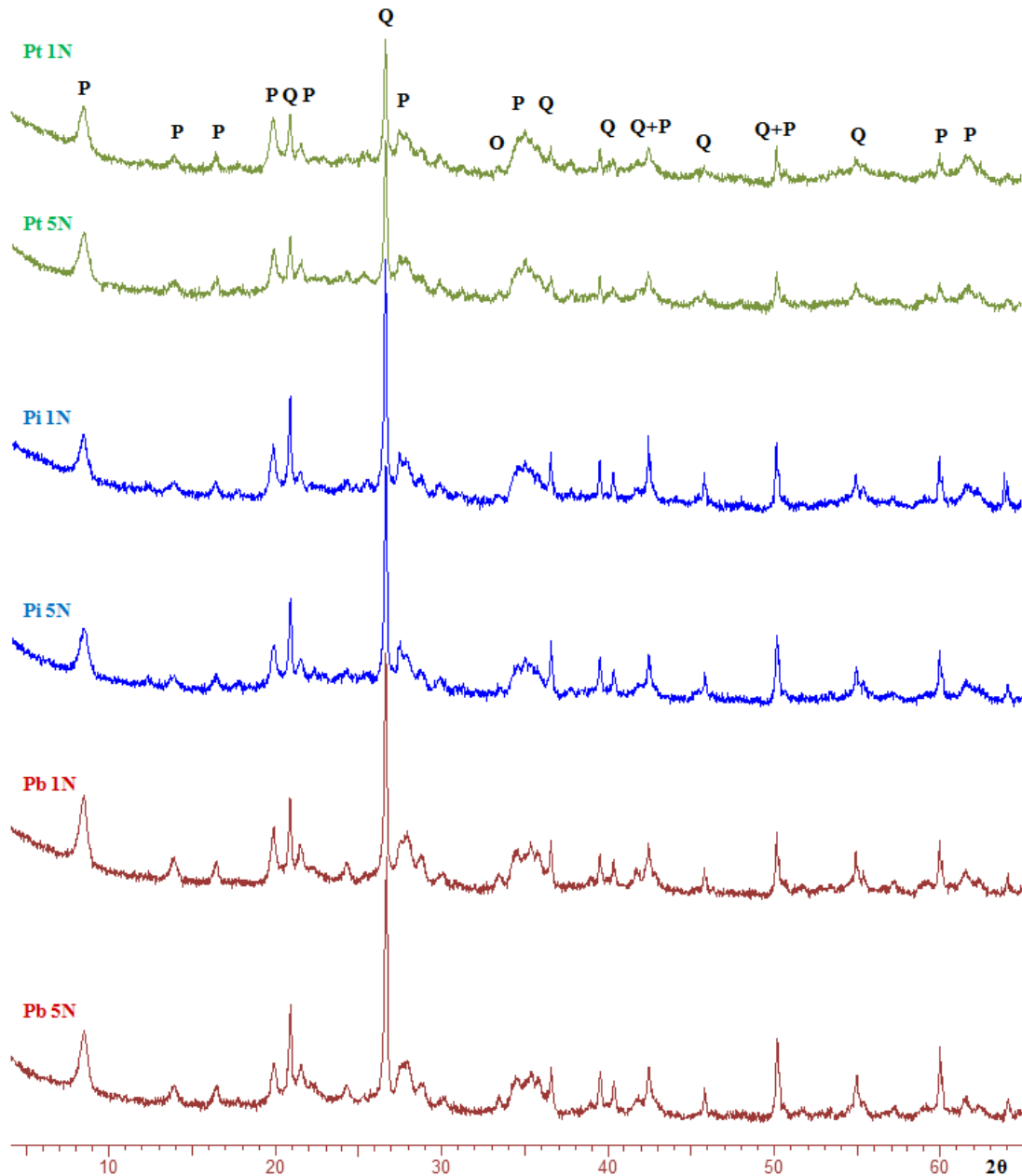


Figura 25 - Difractogramas de ANO das amostras na fracção <63 µm, submetidas a tratamento ácido a 1N e 5N. Onde, P representa a paligorskite, Q o quartzo e O os óxidos de ferro (hematite e goethite).

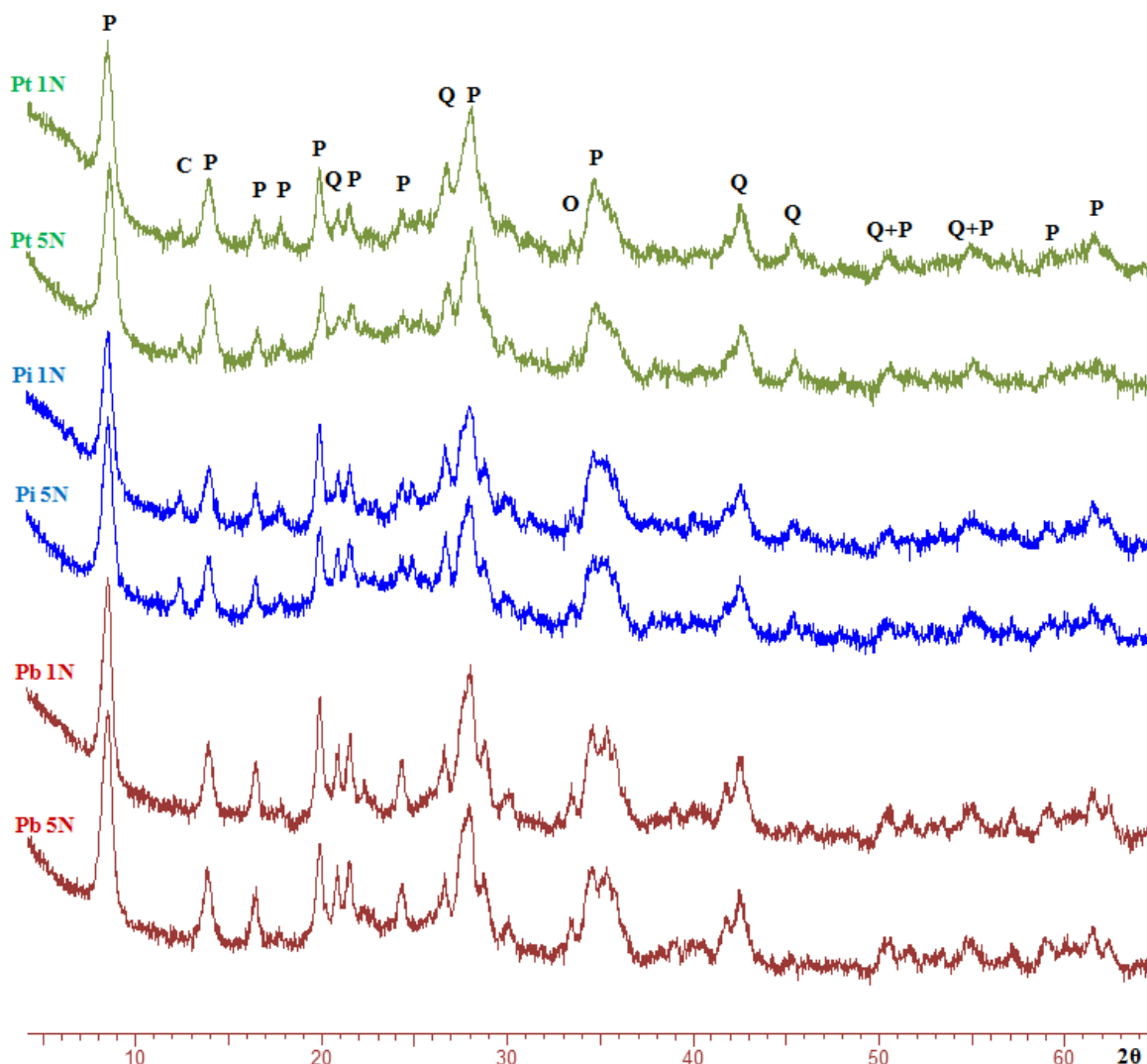


Figura 26 - Difractogramas de ANO das amostras na fracção <2  $\mu\text{m}$ , submetidas a tratamento ácido a 1N e 5N. Onde, P representa a paligorsquite, C a caulinite, Q o quartzo e O os óxidos de ferro (hematite e goethite).

### 6.11.3 Absorção de água e óleo

Nas figuras 27, 28, 29 e 30 encontram-se representados os resultados de absorção de água e óleo de linhaça após tratamento com ácido (a amostra não activada - Nat - apenas foi seca a 60 °C). As amostras apresentam maior capacidade de absorção de água do que de óleo de linhaça, mesmo após tratamento. As fracções inferiores a 2  $\mu\text{m}$  apresentam maior capacidade de absorção que as fracções inferiores a 63  $\mu\text{m}$ .

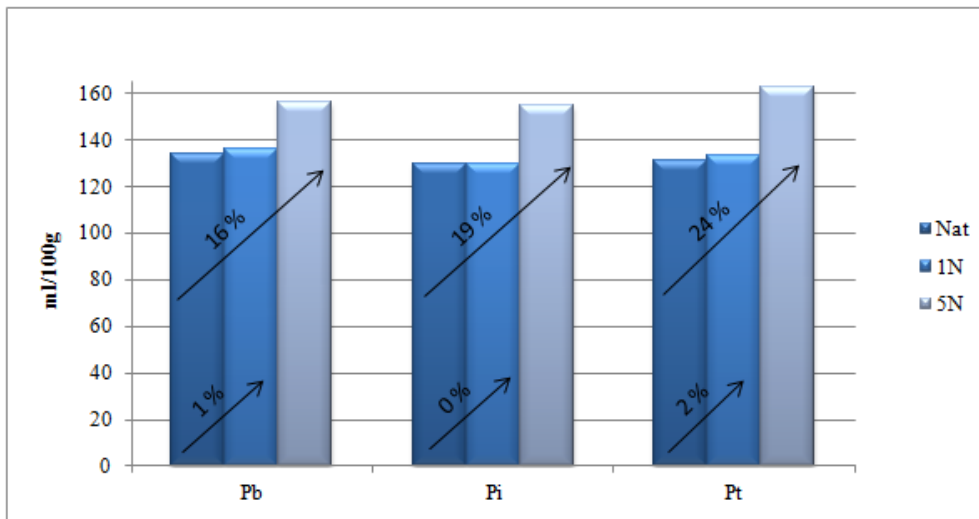


Figura 27 – Resultado de absorção de água da fracção inferior a  $2\mu\text{m}$  com as percentagens de aumento em relação à amostra não activada (Nat).

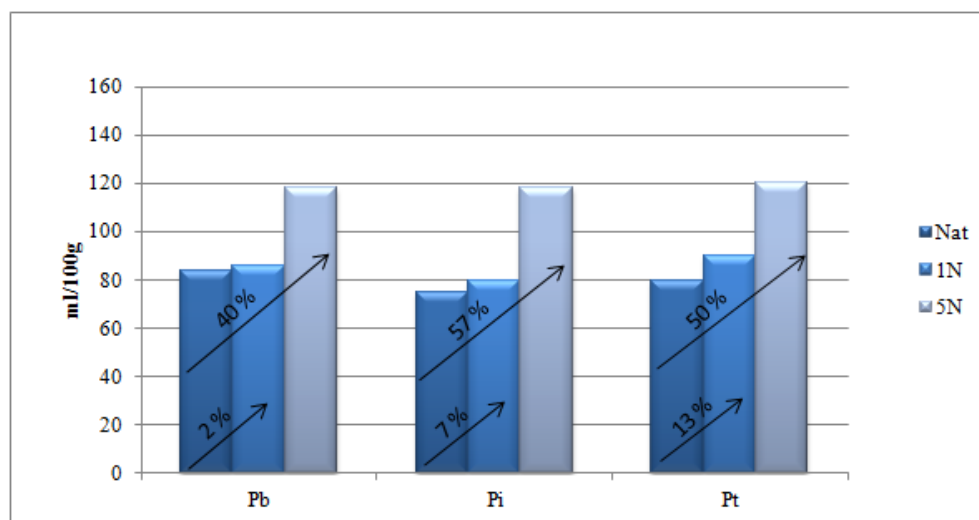


Figura 28 – Resultado de absorção de água da fracção inferior a  $63\mu\text{m}$  com as percentagens de aumento em relação à amostra não activada (Nat).

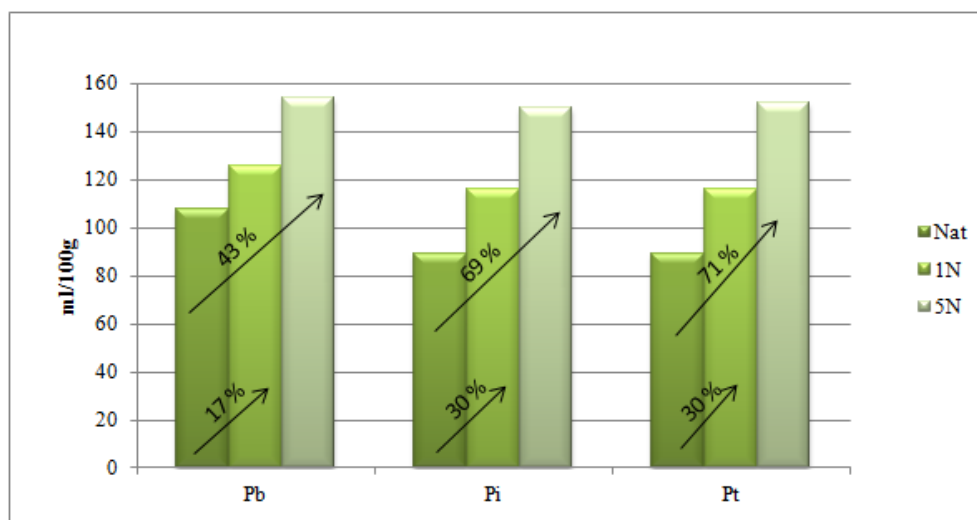


Figura 29 – Resultado de absorção de óleo da fracção <2  $\mu\text{m}$  com as percentagens de aumento em relação à amostra não activada (Nat).

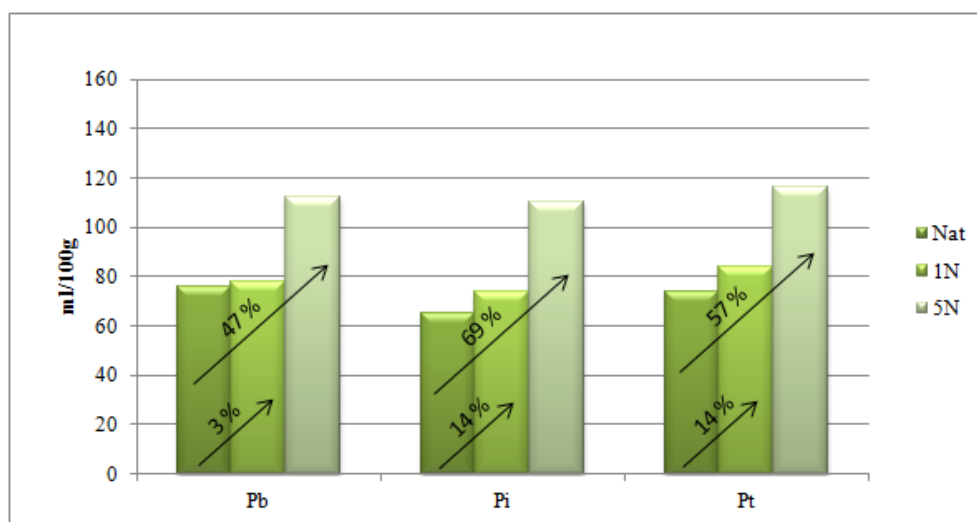


Figura 30 – Resultado de absorção de água da fracção <63  $\mu\text{m}$  com as percentagens de aumento em relação à amostra não activada (Nat).

Verifica-se uma tendência absorptiva crescente das amostras não tratadas (Nat) para as amostras tratadas (1N e 5N), sendo que as amostras tratadas com HCl a 5N manifestam um salto quantitativo superior comparativamente às restantes (Nat e 1N).

#### 6.11.4 Microscopia eletrónica de varrimento

Na figura 31 encontram-se representadas as imagens obtidas por MEV, onde é possível observar que a superfície das partículas fibrosas encontra-se corroída devido ao ataque ácido. É possível concluir que as partículas de paligorsquite após tratamento ácido não se verificando qualquer modificação no hábito das partículas.

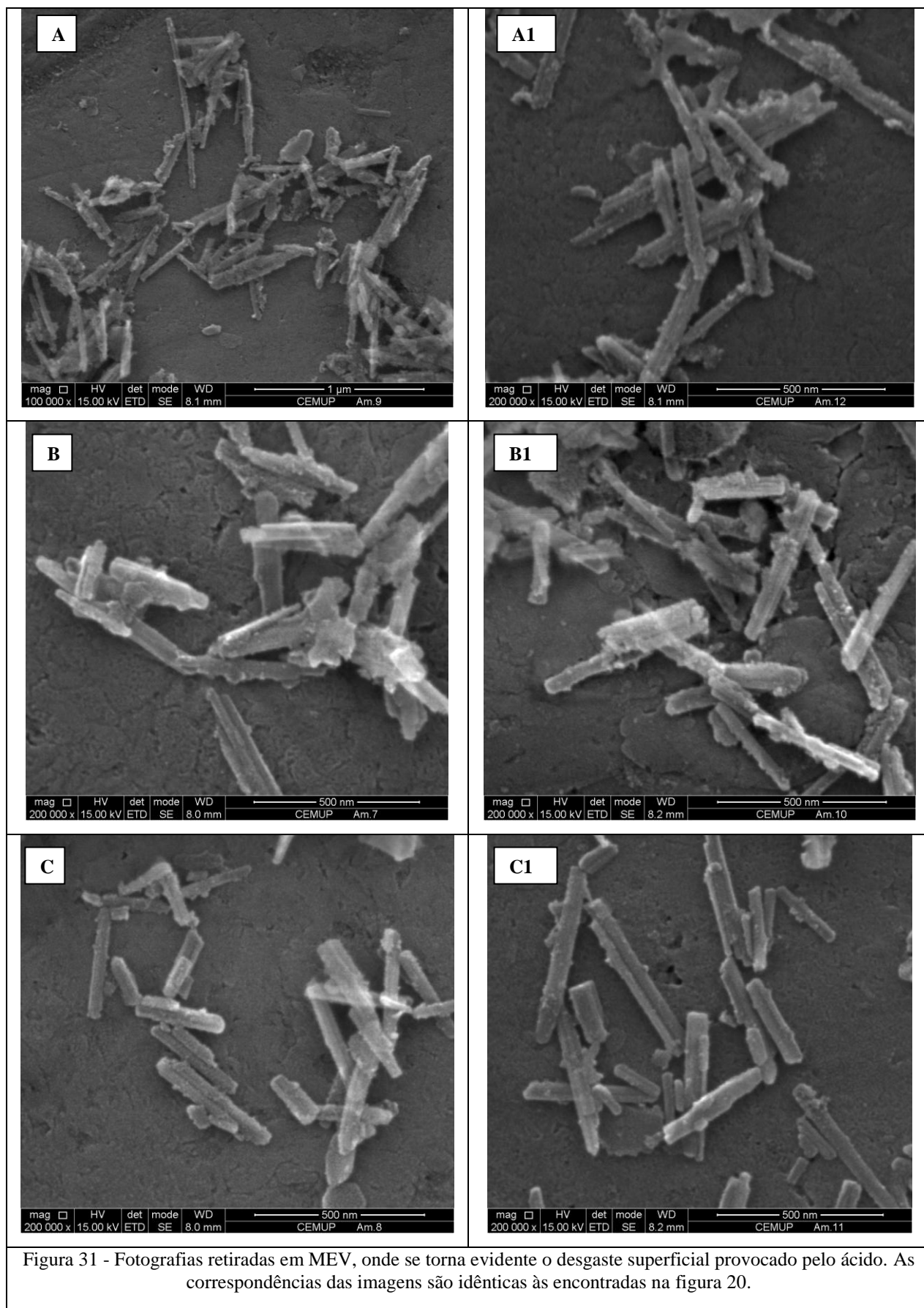


Figura 31 - Fotografias retiradas em MEV, onde se torna evidente o desgaste superficial provocado pelo ácido. As correspondências das imagens são idênticas às encontradas na figura 20.





## 7. Discussão de Resultados

### 7.1 Interpretação de dados

Relacionando, o rendimento avaliado durante a peneiração da fracção  $> e < 63 \mu\text{m}$ , e o rendimento da fracção  $< 2 \mu\text{m}$  obtido através da análise das curvas de distribuição dimensional das partículas da fracção  $< 63 \mu\text{m}$ , é possível obter os valores percentuais correspondentes às diferentes granulometrias para a amostra total, estes valores encontram-se indicados na tabela 23.

Tabela 23 – Percentagem das diferentes granulometrias para a amostra total.

Granulometrias	Pb (%)	Pi (%)	Pt (%)
<b><math>&gt; 63 \mu\text{m}</math></b>	20	20	40
<b><math>&lt; 63 \mu\text{m}</math> e <math>&gt; 2 \mu\text{m}</math></b>	41	25	14
<b><math>&lt; 2 \mu\text{m}</math></b>	38	54	44
<b>Perdas</b>	1	1	2

A fracção mais grosseira ( $> 63 \mu\text{m}$ ) incorpora alguns clastos de quartzo de dimensão areia grosseira observados à vista desarmada, fazendo-se notar mais no topo do nível estudado.

A fracção  $[63 - 2] \mu\text{m}$  encontra-se em maiores percentagens na base da coluna estratigráfica, o que poderá estar relacionado com a maior percentagem de quartzo neste nível.

A fracção  $< 2 \mu\text{m}$  faz-se notar mais no nível intermédio, no entanto, se apenas se considerar a fracção  $< 63 \mu\text{m}$ , e não a amostra total, a fracção  $< 2 \mu\text{m}$  aumenta à medida que se sobe na coluna estratigráfica.

Estes resultados de classificação granulométrica devem, contudo, ser encarados com muita reserva visto toda a unidade estar afectada, em maior ou menor grau, por silicificações. As porções mais silicificadas apresentam, não raramente, zonas com dureza que se assemelham às de um quartzito. Devido a este facto, a fragmentação das amostras não liberta todos os grãos, antes forma falsos grãos, forçosamente com granulometria superior a real.

Na tabela 24 encontra-se sintetizado, de uma forma tendencial, os resultados obtidos das amostras dos diferentes níveis estratigráficos, nas duas fracções ( $< 63 \mu\text{m}$  e  $< 2 \mu\text{m}$ ).

Tabela 24 – Síntese da tendência dos resultados obtidos.

	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Paligorsquite	Quartzo	pH	Absorção Óleo/Água	Abrasividade	CTC
<b>Pt</b>	-	-	+	+	-	+	-	-	+	+
<b>Pi</b>										
<b>Pb</b>	+	+	-	-	+	-	+	+	-	-

+, maior; -, menor.

Segundo os resultados apresentados na tabela 23, observam-se as seguintes tendências estratigráficas, da base para o topo:

- O teor de SiO<sub>2</sub> diminui, no entanto o teor em quartzo (obtidos pela semi quantificação do DRX) aumenta da base para o topo;
- O teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aumenta ao contrário do que acontece com o MgO que diminui, ou seja, à medida que se sobe na coluna estratigráfica a paligorsquite torna-se menos magnesianas e mais aluminosa;
- O pH torna-se mais ácido;
- A absorção de óleo/água diminui da base para o topo;
- A abrasividade aumenta;
- A CTC aumenta e consequentemente os cátions de troca também.

Em suma à medida que se sobe na coluna estratigráfica, o depósito, fica mais quartzoso e menos rico em paligorsquite, esta mais rica em alumínio que na base.

A percentagem de paligorsquite presente nas amostras apresenta uma tendência decrescente da base para o topo (tabela 14), o que corrobora com a crescente capacidade de absorção de água e de óleo das amostras base para o topo.

A percentagem de quartzo presente nas amostras é maior no topo do que na base (tabela 14), tendo em conta que o quartzo é o principal mineral abrasivo presente nas amostras, é de esperar que a abrasividade seja maior no topo do que na base o que se verifica.

## 7.2 Potencial industrial

Como já foi mencionado no capítulo 2, a paligorsquite apresenta uma ampla variedade de aplicações. Neste item serão referidas várias especificações para diferentes usos que a paligorsquite apresenta em termos industriais, sendo, posteriormente, feita uma avaliação do potencial industrial da paligorsquite estudada.

- 1) Fluido de perfuração de poços de petróleo e gás:

No Brasil, e segundo [64], as especificações requeridas para fluido de perfuração de poços de petróleo e gás, regidas pela Norma Petrobrás N-1969 [65], são as seguintes:

- a. Granulometria <75 µm;
- b. Viscosidade aparente: 15cP (mínimo);

- c. Teor de quartzo: 8 % (máximo);
- d. Resíduo em peneira com abertura de 75 µm: 8 % (máximo);
- e. Humidade: 16 % (máximo).

2) Descoramento de óleo:

Para descoramento de óleo mineral deve apresentar granulometria <200 malhas (<75 µm) e após descoramento apresentar cor ASTM <4,5 [26].

3) Cama de animal doméstico (“*Pet litter*”):

Para cama de animal doméstico, não estão divulgadas especificações, no entanto sabe-se que depende da absorção, da densidade aparente, da distribuição granulométrica, da formação de pó e do odor [26].

4) Produtos farmacêuticos:

Uma solução de azul-de-metileno a 0,15 % (p/v), quando em contacto (agitação seguida de separação por centrifugação) com 2 g de paligorsquite, deve resultar num sobrenadante incolor. O azul-de-metileno é o adsorvente de referência empregado pelas farmacopeias [66].

5) Alimentação de animais:

Na tabela 25 encontram-se indicadas as especificações requeridas da sepiolite e paligorsquite, para alimentação animal.

Tabela 25 - Especificações requeridas para a sepiolite e a paligorsquite, para alimentação animal, adaptado de [26, 35].

Propriedades físicas	Ligante	Agente anti-aglomerante e carreador
Malhas (ASTM)	< 100	50 a 20
Densidade aparente (g/l)	545 +/- 40	615 +/- 30
Humidade (%)	8 +/- 2	8 +/- 2
Absorção de óleo tipo Westinghouse (%)	—	92 +/- 7
Absorção de óleo de linhaça (%)	93 +/-	—
Retenção de água (%)	150	147
Capacidade de troca catiónica (meq/100 g)	+/- 15	+/- 15
Dureza de Mohs	2,0 - 2,5	2,0 - 2,5

6) Especificações gerais da paligorsquite comercial:

Na tabela 26, encontram-se indicadas as especificações comerciais gerais típicas para a paligorsquite.

Tabela 26 – Especificações da paligorsquite comercial, adaptado de [26, 35].

<b>Análise Química (típica)</b>	<b>(%)</b>	<b>Propriedades Físicas</b>				
SiO <sub>2</sub>	58,5	Cor	Branca e cinza			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,8	Humidade	3,0 – 8,0 % (peso/peso)			
MgO	5,3	Densidade aparente	0,45 – 0,65 g/cm <sup>3</sup>			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	Absorção de água	80 – 120 % (peso/peso)			
CaO	1,6	Absorção de óleo	70 – 110 % (peso/peso)			
K <sub>2</sub> O	1,8	Área superficial (BET)	135 – 140 m <sup>2</sup> /g			
Outros óxidos	1,5	Capacidade de troca catiónica (CTC)	30-40 meq/100g			
Perda ao fogo	15,5	pH (suspensão 5 %)	7,5 – 9,5			
<b>Mineralogia</b>	<b>(%)</b>	<b>0416G</b>	<b>1630G</b>	<b>2560G</b>	<b>050F</b>	<b>080F</b>
Paligorsquite	80 - 90	4,75 -1,18 mm	1,18-0,60 mm	0,71-0,25 mm	250 µm	160 µm
Quartzo	5 - 10	TMP = 2,36 mm	TMP = 0,85 mm	TMP = 0,43 mm	TMP = 160 µm	TMP = 35 µm
Dolomite	0 - 10					
Caulinite	0 - 10					

TMP = Tamanho médio da partícula.

Considerando todas as especificações referidas anteriormente é aconselhável, de modo a melhorar o conhecimento das propriedades físicas e químicas, a realização de mais ensaios, tais como, BET para a determinação da superfície específica<sup>3</sup>, um ensaio para determinar a densidade aparente e um ensaio de viscosidade.

Na tabela 27 encontra-se uma síntese das principais propriedades das amostras estudadas, considerando o seu potencial industrial, este determinado pelas especificações descritas anteriormente.

A característica que maior valor comercial tem na paligorsquite estudada é a capacidade de absorção de óleo e de água, no entanto, esta propriedade melhora após activação ácida, assim como a cor, que passa de laranja para branco, o que em termos industriais representa um ganho de valor, sendo deste modo, aconselhável proceder à activação mediante tratamento ácido.

Tendo em conta os resultados obtidos nos diferentes ensaios realizados é recomendável proceder à separação do quartzo presente nas amostras, principalmente nas fracções <63 µm, de modo, a melhorar algumas propriedades físicas e químicas, tais como, absorção de óleo e água, CTC e abrasividade. Um método possível para tal separação poderá ser o uso de um hidrociclone.

<sup>3</sup> Foi realizado o método de determinação de superfície específica recorrendo ao de azul-de-metileno, no entanto, este método não teve qualquer efeito sobre as amostras estudadas.

Tabela 27 – Síntese resumo das principais propriedades das amostras, considerando o seu potencial industrial.

	<b>Pb</b>		<b>Pi</b>		<b>Pt</b>	
	<b>&lt;63 µm</b>	<b>&lt;2 µm</b>	<b>&lt;63 µm</b>	<b>&lt;2 µm</b>	<b>&lt;63 µm</b>	<b>&lt;2 µm</b>
<b>Cor</b>						
<b>Análise química (FRX)</b>		✓		✓		✓
<b>Mineralogia (DRX)</b>		✓		✓		✓
<b>CTC</b>						
<b>Absorção de óleo</b>	✓	✓	✓	✓	✓	✓
<b>Absorção de água</b>	✓	✓	✓	✓	✓	✓
<b>Abrasividade</b>		✓		✓		✓
<b>Após activação ácida</b>						
<b>Cor</b>	✓	✓	✓	✓	✓	✓
<b>Absorção de óleo</b>	✓	✓	✓	✓	✓	✓
<b>Absorção de água</b>	✓	✓	✓	✓	✓	✓
✓ -adequado.						



## 8. Considerações Genéticas

No capítulo 3 foram mencionados os modelos genéticos, assim como os ambientes geradores típicos da paligorsquite. Tendo em conta todos os aspectos referidos nesse capítulo, e os resultados obtidos, é possível fazer uma interpretação sobre qual o modelo genético que mais se ajusta ao depósito estudado.

Há 30 anos o Professor Pena dos Reis [54] propôs, para o Membro III, o seguinte modelo genético:

Um ambiente claramente continental, de clima quente, caracterizado por ambiente de sedimentação palustre e/ou lacustre, de profundidade reduzida, com condições de drenagem deficiente, e dependentes das chuvas, e alguma expressão lateral (algumas centenas de metros). Episodicamente a energia das drenagens terão sido mais elevadas, tal como sugerem os níveis mais grosseiros (microconglomeráticos). As características gerais de débil drenagem podem ter resultado da fase final de um ciclo correspondente ao enchimento da bacia e à consequente proximidade do nível de base. Este autor considerava a bacia quimicamente confinada, é caracterizada por soluções alcalinas ( $\text{pH} \approx 8-9$ ), ricas em Si e em Mg, capazes de se poder verificar a neoformação de argilas siliciosas e magnesianas (esmectite e paligorsquite)<sup>4</sup>. Para o topo do Membro III a fracção argilosa consiste em (por ordem de abundância) esmectite, ilite e caulinite (figura 12). No seu estudo considerou a neoformação como sendo o processo gerador da esmectite e da paligorsquite, no entanto, pôs a hipótese da paligorsquite se ter formado maioritariamente através da transformação da esmectite.

O modelo genético que se propõe no presente estudo, é em parte semelhante ao proposto por Pena dos Reis [54]. A principal diferença no modelo proposto por Pena dos Reis e o que é aqui proposto, reside na interpretação feita em relação ao processo de formação da paligorsquite.

O facto de não ter sido identificada esmectite nas amostras depósito pode ter duas interpretações: ou esta argila não se formou ou foi transformada na sua totalidade em paligorsquite; embora não se possa excluir nenhuma destas duas hipóteses parece mais aceitável que a paligorsquite se tenha formado por precipitação química directa (neoformação) de uma solução rica em Si, Mg e Al, dada a ausência de esmectite nas amostras.

---

<sup>4</sup> Observou que nos 3 metros da base do Membro III da Formação do Bom Sucesso, a fracção argilosa consistia apenas em esmectite e ilite. Nos 3 metros subsequentes verificou o aparecimento de paligorsquite e uma diminuição de esmectite. Nos 4 metros acima observou a existência de paligorsquite sem esmectite, e mais para cima o desaparecimento de paligorsquite e novo surgimento de esmectite (figura 12).

As condições ambientais (indicadas na tabela 9) que favorecem a formação de paligorskite e que vão contra as condições preferenciais de formação de esmectite são:

- pH < 8,5;
- elevado rácio Mg+Si/Al;
- elevado rácio de Mg+Fe/Si;

Os valores de pH obtidos (tabela 19) corroboram as condições a cima indicadas, o que torna mais forte a hipótese de a paligorskite se ter formado por neoformação a partir de precipitação química directa, em vez de, se ter formado por transformação de esmectite.

No entanto, como se referiu anteriormente, não é de excluir totalmente a hipótese de transformação a partir da esmectite, visto que em Portugal os principais registos feitos em relação ao processo genético da paligorskite apontarem nesse sentido [1, 54].

Considerando todos os dados mencionados anteriormente, é possível enquadrar o depósito estudado como tendo-se formado num ambiente lagunar, lacustre e/ou palustre, sob um clima árido a semiárido. Inicialmente, o ambiente terá sido mais básico, no entanto, terá ficado cada vez menos alcalino, facto que advém da presença de caulinite no topo da formação argilosa. Quanto ao processo genético da mineralização, depreende-se que este ocorreu por precipitação química directa a partir de uma solução rica em Si, em Al e em Mg, com salinidade moderada e com tendência química alcalina moderada (pH <8,5).



## 9. Conclusão

Como já referido anteriormente, este trabalho tem como objectivo a caracterização mineralógica e tecnológica da paligorsquite, de um depósito em situado em Figueiró do Campo, sendo feita posteriormente uma avaliação do potencial industrial, assim como, fazer algumas considerações genéticas. Para o efeito foram recolhidas três amostras, tendo sido, posteriormente, trabalhadas em duas granulometrias, inferior a 63  $\mu\text{m}$  e 2  $\mu\text{m}$ .

Dos resultados apresentados destaca-se:

- Granulometricamente as amostras são muito finas, tendo elevadas percentagens de fracção <63  $\mu\text{m}$  e <2  $\mu\text{m}$ ;
- Mineralogicamente as amostras são essencialmente constituídas por paligorsquite e quartzo, sendo esta fase a principal impureza. Existem também óxidos de ferro (hematite e goethite) e caulinite, embora em pequenas percentagens;
- Quimicamente as amostras apresentam valores próximos às amostras de referência, no entanto, apresentam um teor em  $\text{SiO}_2$  um pouco mais elevado, derivado à presença de quartzo;
- Em termos de capacidade de troca catiónica, as amostras apresentam uma baixa capacidade de troca, sendo o sódio, o cálcio e o magnésio os principais iões de troca;
- As amostras apresentam uma boa capacidade de absorção de óleo e água, esta maior nas amostras secas a 200 °C, sendo os valores obtidos compatíveis com os valores dos produtos industriais;
- Relativamente à abrasividade as amostras apenas apresentam valores baixos na fracção <2  $\mu\text{m}$ ;
- Estruturalmente as amostras exibem um hábito fibroso, como se pode comprovar com a observação em MEV.

Após activação mediante tratamento ácido, verifica-se:

- Mudança de cor das amostras de laranja para branco;
- Aumento da capacidade de absorção de óleo e de água.

A nível estratigráfico, e da base para o topo da coluna estratigráfica, verifica-se que:

- Não ocorre caulinite no nível de base, ao contrário do que acontece (embora em pequena quantidade) com os restantes dois níveis estratigráficos;
- O teor em quartzo vai crescendo da base para o topo;
- O pH tende a baixar;
- O CTC tende a aumentar;
- A capacidade de absorção de água e óleo tende a diminuir com a diminuição do teor em paligorsquite;

- A abrasividade tende a aumentar com o aumento do teor em quartzo.

Tendo em conta os diferentes aspectos referidos propõem-se para o depósito estudado o seguinte modelo genético:

- Ambiente lagunar, lacustre e/ou palustre;
- Clima árido a semiárido;
- Favorece-se uma génese por precipitação química directa a partir de uma solução rica em Si, em Al e em Mg;
- Salinidade moderada;
- Tendência química alcalina moderada ( $\text{pH} < 8,5$ ).

Para que o estudo efectuado seja mais completo propõem-se para trabalhos futuros os seguintes ensaios:

- Colheita de número de amostras maior, se possível em sondagens (amostras frescas e bem posicionadas estratigraficamente);
- BET para determinar a superfície específica;
- Um ensaio para determinar a densidade aparente;
- Um ensaio para determinar a viscosidade;
- Análise Térmica Diferencial (ATD), de modo a complementar o estudo mineralógico.

Em última análise, e devido à escassez de estudos similares, poderia este trabalho servir de base para estudos futuros que visem a normalização dos procedimentos a adoptar na avaliação das características físicas e químicas da paligorsquite em Portugal.

## 10. Bibliografia

1. Dias, I., (1998) *Caracterização Mineralógica e Tecnológica de Argilas Especiais de Bacias Terciárias Portuguesas*, Tese de Dout., Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.
2. Velho, J., Gomes, C., Romariz, C., (1998) *Minerais Industriais: geologia, propriedades, tratamentos, aplicações, especificações, produções e mercados*.
3. Guggenheim, S., Martin, R.T., (1995) *Definition of clay and clay mineral: Joint Report of the AIPEA nomenclature and CMS Nomenclature Committees*. Clays and Clay Minerals. **43**: p. 255-256.
4. Wentworth, C.K., (1992) *A scale of grade and class terms for clastic sediments*. J. Geol., **30**: p. 377–392.
5. Silva, G.d., (2011) *Obtenção e caracterização de argila piauiense palygorskita (ataulgita) organofilizada para uso em formulações cosméticas*, Tese de Mest., Universidade federal do Piauí. p. 104.
6. Murray, H., (2007) *Applied clay mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays*. Developments in Clay Science. p. 180.
7. Hay, M.H., (1975) *Chemical Index of Minerals*. British Museum of London. p. 728.
8. Ovcharenko, Kukovsky, (1984) *Palygorskite and sepiolite deposits in the URSS and their uses*. Palygorskite-Sepiolite: Occurences, Genesis and Uses. p. 233-241.
9. Heivilin, G., Murray, H., (1994) *Hormites: Palygorskite (Attapulgit) and Sepiolite*, in *Industrial minerals and rocks*, Littleton, Colo: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration. p. 249-254.
10. Ovecharenko, Kukovsky, (1984) *Palygorskite and Sepiolite deposits in the USSR*.
11. Grim, R., (1968) *Clay Mineralogy*. New York, McGraw-Hill. p. 45.
12. Nolan, R.P., Langer, A.M., Herson, G.B., (1991) *Characterisation of palygorskite specimens from different geological locales for health hazard evaluation*. Br. 1. ind. Med., **48**: p. 463-475.
13. Bailey, S.W., (1971) *Report of Nomenclature Committee 1969-1979*. Clays and Clay Minerals, **19**: p. 123-133.
14. Bradley, W.F., (1940) *The Structural Scheme of Attapulgit*. p. 405-410.
15. Guggenheim, S., Krekeler, M.P.S., (2011) *The structures and microtextures of the palygorskite-sepiolite group minerals*, in *Developments in Palygorskite-Sepiolite Research: A New Outlook on These Nanomaterials*, Edi. Galán, E., Singer, A., Elsevier: Developments of Clay Science. p. 3-29.

16. Oliveira, R.N., (2010) *Tratamento e caracterização de atapulgita visando seu uso em máscaras faciais e para reforço em compósitos com PVA.*, Tese de Mest., Universidade Federal do Rio de Janeiro. p. 6-19.
17. Miller, J.G., (1963) *Oxidizing power of the surface of attapulgite clay.* Clays and Clay Minerals, **12**: p. 381-395.
18. Galán, E., Carretero, I., (1999) *A new approach to compositional limits for sepiolite and palygorskite.* Clays and Clay Minerals, **47**: p. 399-409.
19. Jones B., G.E., (1988) *Sepiolite and Palygorskite*, in *Hydrous Phyllosilicates. Reviews in Mineralogy.*, Edi. Bailey, S.W. p. 631-674.
20. Guggenheim, S., Eggleton, R.A., (1988) *Crystal chemistry, classification, and identification of modulated layer silicates.* Mineralogical Society of America, **20**: p. 675-725.
21. Suárez, M., E. García-Romero, (2011) *Advances in the crystal chemistry of sepiolite and palygorskite*, in *Developments in Palygorskite-Sepiolite Research: A New Outlook on These Nanomaterials*, Edi. Galán, E., Singer, A., Elsevier. 2011: Developments of Clay Science. p. 33-55.
22. García-Romero, M. Suárez, (2010) *On the chemical composition of sepiolite and palygorskite.* Clay and Clay Minerals, **58**: p. 1-20.
23. Galán, E., (1996) *Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays.* Clay and Clay Minerals, **31**: p. 443-453.
24. Murray, H., Zhou, H., (2006) *Palygorskite and Sepiolite (Hormites).* In : *Industrial Minerals and Rocks.*
25. Álvarez, A., Santarén, J., Esteban-Cubillo, Aparicio, P., (2011) *Current industrial applications of palygorskite and sepiolite*, in *Developments in Palygorskite-Sepiolite Research: A New Outlook on These Nanomaterials*, Edi. Galán, E., Singer, A., Elsevier. 2011: Developments in Clay Science. p. 281-297.
26. Luz, A., Almeida, S., (2008) *Argila - Atapulgota e Sepiolita*, in *Rochas Minerais Industriais: Usos e Especificações. Parte 2 – Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações.* p. 223-238.
27. Kelly, T.D., Matos, G.R., (2005) *Historical statistics for mineral and material commodities in the United States: U.S. Geological Survey.* 2005; Em: <http://pubs.usgs.gov/ds/2005/140/>.
28. Murray, H., Pozo, M., Galán, E., (2011) *An introduction to palygorskite and sepiolite deposits - location, geology and uses*, in *Developments in Palygorskite-Sepiolite Research: A New Outlook on These Nanomaterials*, Edi. Galán, E., Singer, A., Elsevier. 2011: Developments of Clay Science. p. 85-97.

29. Virta, R.L., (2011) *Clay and shale* 2011, U.S. Geological Survey. Em: <http://pubs.usgs.gov/ds/2005/140/>.
30. Jones, B.F., Conko, K. M., (2011) *Environmental influences on the occurrences of sepiolite and palygorskite: A brief review*, in *Developments in Palygorskite-Sepiolite Research: A New Outlook on These Nanomaterials*, Edi. Galán, E., Singer, A., Elsevier. 2011: Developments of Clay Science. p. 69-81.
31. Thiry, M., Pletsch, T., (2011) *Palygorskite clays in marine sediments: records of extreme climate*, in *Developments in Palygorskite-Sepiolite Research: A New Outlook on These Nanomaterials*, Edi. Galán, E., Singer, A., Elsevier. 2011: Developments of Clay Science. p. 101-118.
32. Galán, E., Pozo, M., (2011) *Palygorskite and sepiolite deposits in continental environments. Description, genetic patterns and sedimentary settings*, in *Developments in Palygorskite-Sepiolite Research: A New Outlook on These Nanomaterials*, Edi. Galán, E., Singer, A., Elsevier. 2011: Developments of Clay Science. p. 125-166.
33. Weaver, C.E., Beck, K.C., (1977) *Miocene of the S.E. United States: a model for chemical sedimentation in a peri-marine environment*. Development in Sedimentology, **22**: p. 234.
34. Singer, A., (1979) *Palygorskite in sediments: detrital, diagenetic or neoformed-A critical review*. Geol.Rund., **68**: p. 996-1008.
35. Harben, W.P., (2002) *The industrial minerals handyBook : a guide to markets, specifications & prices*. 4th ed. ed. Vol. VI.
36. Merriman, R.J., (2006) *Clay minerals and sedimentary basin history*. XXVI Reunión (SEM) / XX Reunión (SEA). p. 26.
37. Callen, R.A., (1984) *Clays of the palygorskite-sepiolite group: depositional environments, age and distribution*. Development in Sedimentology, **37**: p. 1-37.
38. Castillo, A., (1991) *Geología de los Yacimientos de Minerales del Grupo Palygorskita - Sepiolita*, in *Yacimientos Minerales*. p. 609-634.
39. Millot, (1970) *Geology of Clays*. Springer Verlag. p. 429.
40. Gomes, C., (1967) *Ocorrência de palygorskite na Gandra (Mortágua)*. Separata de "Memórias e Notícias", **64**.
41. Galan, E., Castillo, A., (1984) *Sepiolite-palygorskite in Spanish Tertiary basins: genetical patterns in continental environments*. Development in Sedimentology, **37**: p. 87-124.
42. Estéoule-Choux, (1984) *Palygorskite in the Tertiary deposits of the Armorican Massif*. Development in Sedimentology, **37**: p. 75-82.

43. Patterson, S.M., (1974) *Fuller's earth and other industrial mineral resources of the Meigs-Attapulugus-Quincy district, Georgia and Florida*. U.S.Geol.Surv. p. 828.
44. Weaver, C.E., Beck, K.C., (1977) *Miocene of the SE United States: a model for chemical sedimentation in a perimarine environment*. *Sedimentary Geology*, **17**: p. 1-234.
45. Jamoussi, F., Aboud, A.B., Lopez-Galindo, A., (2003) *Palygorskite genesis through silicate transformation in Tunisian continental Eocene deposits*. *Clay Minerals*, **38**: p. 187-199.
46. Yalçın, H., O. Bozkaya, (1995) *Sepiolite-Palygorskite from the Hekimhan region (Turkey)*. *Clay and Clay Minerals*, **43**: p. 705-717.
47. Lucas, A., (1993) *Analyses of Palygorskite and associated clays from the Jbel Rhassoul (Marocco): Chemical characteristics and origin of formation*. *Clay and Clay Minerals*, **41**: p. 401-411.
48. Macarro, F., (1987) *Evolución morfológica de la Depresión de Talaván-Torrejón el Rubio y génesis del yacimiento de palygorskita asociado*, Universidade de Salamanca.
49. Casas, (1987) *Characterization of the palygorskite-sepiolite deposit of El Cuervo*, Book of Summaries, 6th Meeting of the European Clay Group.
50. Singer, A., Norrish, K., (1974) *Pedogenic Palygorskite occurrences in Australia*. *American Mineralogist*, **59**: p. 508-517.
51. Ribeiro, J.C., Kullberg, J., (2000) *Evolução tectónica mesozóica da bacia lusitaniana*, Tese Dout. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa. p. 1-3.
52. Duarte, (1995) *O Toarciano da Bacia Lusitaniana. Estratigrafia e evolução sedimentogenética*, Universidade de Coimbra. p. 342.
53. Soares, (1986) *Contribuição para o conhecimento da litologia das unidades meso-cenozóicas da bacia lusitaniana a norte do "acidente" da Nazaré (sub-zona setentrional)*. *Memórias e Notícias*, **102**: p. 23-41.
54. Reis, P.d., (1983) *A sedimentologia de depósitos continentais. Dois exemplos do Cretácico superior - Miocénico de Portugal*, Tese de Dout., Universidade de Coimbra.
55. Rocha, R., Manuppella, G., Mouterde, R., Ruget, C., Zbyszewski, G., (1981) *Carta geológica de Portugal na escala de 1/50 000. Notícia explicativa da folha 19-C. Figueira da foz*. Direcção-geral de geologia e minas. Serviços geológicos de Portugal.
56. Cunha, P.P., (1992) *Establishment of unconformity-bounded sequences in the Cenozoic record of the western Iberian margin and syntesis of the tectonic and sedimentary evolution in Central Portugal during Neogene*. Abstracts of the First Congress R.C.A.N.S - "Atlantic General Events During Neogene". p. 33-35.

57. Pais, J., Cunha, P.P., Legoinha, P., (2010) and P. Legoinha, *Litostratigrafia do Cenozóico de Portugal*. Ciências Geológicas: Ensino e Investigação. Vol. I. p. 365-374.
58. Thorez, J., (1976) *Practical identification of clay minerals. A handbook for teachers and students in clays mineralogy*1, 41.
59. Brindley, G.W., Brown, G., (1980) *Crystal structures of clay minerals and their x-ray identification*1980. p. 495.
60. Gomes, C.S.F., (1979) *Raios X no estudo de minerais*, Universidade de Aveiro. p. 216.
61. Gomes, C.S.F., (1988) *Argilas. O que são e para que servem.*, in *Fundação Calouste Gulbenkian*. p. 457.
62. Norma, I., 787/5, (1980) "*Metodos gerais para ensaios de pigmentos e extensores - Parte 5: determinação do valor de absorção de óleo*".
63. Neubold, H.B., Sennett, P., Morris, H.H., (1982) *Abrasiveness of pigments and extenders. Technical Association of the Pulp and Paper Industry Journal*. p. 90-93.
64. Baltar, C.A.M., Luz, A.B., Oliveira, C.H., Baltar, L.M., (2003) *Caracterização mineralógica e tecnológica de atapulgitas de Piauí.*, in *Insumos minerais para a perfuração de poços de petróleo, UFPE/CETEM*. p. 85 - 102.
65. Petrobras, (1984) *Ensaio de atapulgita (Método)*. N-1967, agosto/84; *atapulgita para fluido de perfuração (especificação)*, N-1969, in *Argila – Atapulgita e Sepiolita*, Edi. Luz A.B.d., Almeida, S.L.M.d., CETEM.
66. Neto, J.P., Almeida, S.L.M., Carvalho, R.M., (1993) *Carvalho, Atapulgita do Piauí para a Indústria Farmacêutica.*, in *Argila – Atapulgita e Sepiolita*, Edi. Luz A.B.d., Almeida, S.L.M.d., CETEM.